

Hochtemperatur Diffusion von Lithium auf Ru(001)

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps–Universität Marburg vorgelegt von

Henning Löser

aus Kassel

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 09. 12. 2002

Erstgutachter: Priv.-Doz. Dr. H.J.Jänsch

Zweitgutachter: Prof. Dr. U. Höfer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 2002

Kurzfassung

Seit einigen Jahren werden mit Puls-NMR-Messungen an $^6\text{Li}/\text{Ru}(001)$ Methoden der konventionellen Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) zur Untersuchung von Einkristall-Oberflächen angewandt. Dabei wird an der Oberfläche mit ^6Li und ^7Li ein gemittelter effektiver elektrischer Feldgradient $V_{\text{eff}} = (-5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$ gemessen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die transversale Relaxationszeit T_2 für ^6Li auf $\text{Ru}(001)$ nach einigen apparativen Veränderungen neu bestimmt und eine im Gegensatz zu früher deutlich längere Relaxationszeit von $T_2(^6\text{Li}) = (81 \pm 8) \text{ ms}$ gemessen.

Durch die Weiterentwicklung der Puls-NMR-Anwendung ist die Messung von Adsorbatdiffusion auf Einkristall-Oberflächen möglich, wobei die Adsorbate im Konzentrationsgleichgewicht der Bedeckung gemessen werden können. Die Diffusionskonstante von ^6Li auf $\text{Ru}(001)$ wurde im Temperaturbereich von 1100 K bis 1200 K bei Lithiumbedeckungen, die kleiner als 10^{-3} Monolagen waren, gemessen. Die Ergebnisse zeigen in einem Hüpfdiffusionsmodell eine Diffusionsbarriere von $(0.46 \pm 0.07) \text{ eV}$ mit einem Vorfaktor von $(10 \pm 7) \text{ cm}^2/\text{s}$. Unter der Annahme von Brown'scher Diffusion auf der Oberfläche werden die Messergebnisse in Übereinstimmung mit dem Drudemodell durch einen Reibungskoeffizienten von $(3.5 \pm 0.8) 10^{10}/\text{s}$ beschrieben.

Um den Einfluss der Stufen auf die Diffusion der Lithiumadsorbate zu untersuchen wurde versucht, die Messmethode auf einen $\text{Ru}(109)$ -Einkristall zu übertragen. Der gestufte Kristall weist eine stark erniedrigte Austrittsarbeit von $(4.5 \pm 0.14) \text{ eV}$ auf. Sie liegt damit um 0.9 eV unter der des glatten Ruthenium-Einkristalls. Die Desorptionsenergie der gestuften Oberfläche sinkt ebenfalls und zwar um 1.2 eV auf $(2.2 \pm 0.2) \text{ eV}$ im Vergleich zur glatten Oberfläche. Dies verhindert eine direkte Adaption der Methode zur Diffusionsmessung vom glatten Kristall. Erste NMR-Messungen zeigen an der Oberfläche einen gemittelten effektiven elektrischen Feldgradienten $V_{\text{eff}} = (-1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$, der damit um einen Faktor 4.5 kleiner ist als auf der glatten Oberfläche.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Tracer-Diffusion von Adsorbaten auf Metalloberflächen	5
2.1	Einfaches Hüpfmodell der Diffusion	5
2.2	Transition State Theory–Langevin Dynamik	7
2.2.1	Analytische Näherungen	8
2.3	Konventionelle Experimente zur Oberflächendiffusion	9
3	Theoretische Grundlagen des Experiments	12
3.1	Kernspinpolarisation	12
3.2	Wechselwirkungen von Kernspinensembles mit ihrer Umgebung – Kernspinrelaxation und Kernspinresonanz	13
3.2.1	Statische Wechselwirkungen	14
3.2.2	Messung der statischen Wechselwirkung – cw-NMR	16
3.2.3	Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen – Puls-NMR	17
3.2.4	Statistisch fluktuierende Felder	18
3.2.4.1	Longitudinale Relaxation durch Korringa-Relaxation – T_1	20
3.2.4.2	T_1 -Relaxation durch Diffusion	20
3.2.4.3	Transversale Relaxation– T_2	21
3.2.5	Diffusionsmessung durch Magnetisierungsmuster	22
3.2.5.1	B_1 -Gradient ohne Wartezeit	24

3.2.5.2	B_1 -Gradient mit Wartezeit	26
3.3	Optischer Nachweis der Kernspinpolarisation	27
3.3.1	Laserinduzierte Fluoreszenz–LIF	28
3.3.2	Beamfoilspektroskopie	29
4	Der experimentelle Aufbau	30
4.1	Die Atomstrahlquelle	30
4.2	Der Ionennachweis	32
4.3	Die Analysekammer	33
4.3.1	Temperaturmessung	34
4.3.2	NMR-HF-Spule	35
4.3.3	NMR-Magnetfeldspule	36
4.3.4	Oberflächenpräparation	36
4.3.4.1	Lithiumbedeckung	38
5	Experimente mit gepulster Hochfrequenz – Diffusionsmessungen	39
5.1	T_2 –Spinechoexperimente	40
5.2	B_1 -Gradientenpulsexperimente–Diffusionsmessungen	42
5.3	B_1 -Gradientenmessung ohne Wartezeit	43
5.4	B_1 -Gradientenmessung mit Wartezeit	45
5.4.1	Arrheniusverhalten	46
5.4.2	2D-Oberflächengasdiffusion	50

5.4.2.1	TST-mit extrem kleiner Reibung	53
5.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	53
6	^6Li auf Ru(109)	55
6.1	Charakterisierung und Präparation des Kristalls	55
6.2	Oberflächeneigenschaften $^6\text{Li}/\text{Ru}(109)$ – Austrittsarbeitsänderung, Desorptionsenergie	57
6.3	EFG-Messung mit LIF	60
7	Zusammenfassung und Ausblick	62
	Anhang	64
A	Diffusion von Alkali- und Erdalkaliadsorbaten auf Metalloberflächen	64
B	Die neue NMR-Spule	68
C	Temperatur – Heizung, Messung und Regelung	71
D	Fein- und Hyperfeinstruktur von $^6\text{Lithium}$	74
E	Zeitentwicklung der Dichtematrix unter HF-Einwirkung	76
E.1	Analytische Lösung für $P_z(t)$ unter HF-Einstrahlung	77
E.2	Analytische Lösung für $P_z(t)$ für eine x - t_w - $(-x)$ -Pulsfolge	77
E.3	Ergebnisse der Simulation	78

1 Einleitung

Die Diffusion von Atomen oder Molekülen auf Metalloberflächen spielt in einer ganzen Reihe oberflächenphysikalischer und oberflächenchemischer Prozesse eine wichtige Rolle: Bei der Katalyse adsorbieren die Reaktionspartner normalerweise zunächst und diffundieren über die Oberfläche, bevor eine Reaktion geschieht. Die Oberflächenbeweglichkeit ist daher eine notwendige Voraussetzung für assoziative thermische Desorption. Auch Oberflächenrekonstruktionen oder das Wachstum von Filmen bedingen eine Bewegung der Adsorbate, respektive Substratatome in der Oberflächenebene. Bei der Entwicklung von selbst organisierenden Nanostrukturen spielt die Oberflächendiffusion ebenso eine wichtige Rolle.

Mit der Oberflächendiffusion beschreibt man im Allgemeinen unterschiedliche Aspekte der Oberflächenbeweglichkeit. Zum einen beschreibt sie die Beweglichkeit eines Adsorbates, entweder thermisch aktiviert oder durch Tunneln. Dies führt bei Adsorbaten, die nicht miteinander wechselwirken, auf homogenen Oberflächen zu einfachen "random walks". Diese Diffusion nennt man "Tracer-Diffusion", die die mittlere quadratische Verschiebung eines Adsorbates auf asymptotisch langen Zeitskalen beschreibt. Zum anderen beschreibt die Oberflächendiffusion einen gerichteten Fluss von Adsorbaten, der durch einen Gradienten in der Dichte oder im chemischen Potential an der Oberfläche erzeugt wird. In diesem Fall spricht man von "chemischer Diffusion". Im einfachsten Fall wird diese Diffusion durch einen Konzentrationsgradienten und damit durch das Fick'sche Gesetz beschrieben [Fick 1855]. Die chemische Diffusion führt zum Abbau des Gradienten, bis schließlich das thermodynamische Gleichgewicht erreicht und kein Fluss mehr vorhanden ist. Im Grenzfall von sehr kleinen Bedeckungen und Gradienten geht die chemische Diffusion D_C in die Tracer-Diffusion D_T über. Die mikroskopische Untersuchung und das Verständnis dieser Vorgänge ist stetig durch die Entwicklung neuer Geräte der Oberflächenanalyse vorangetrieben worden, die teils D_T und teils D_C messen. Die Untersuchung der Diffusion unter definierten Bedingungen wurde mit der Entwicklung des Feld-Emissions Mikroskops (FEM) in den 30iger Jahren zum ersten Mal ermöglicht¹. In den 50iger Jahren wurde das Feld-Ionen-Mikroskop entwickelt, dessen atomare Auflösung die Messung der Beweglichkeit einzelner Adsorbate ermöglichte². In den frühen 80iger Jahren wurde die Untersuchung von Oberflächendiffusion mit Laser induzierter Desorption (LITD) entwickelt³. Die

¹Siehe [Gomer 1990].

²Siehe [Ehrlich and Hudda 1966].

³Siehe [Viswanathan et al. 1982].

Entwicklung des Raster-Tunnel Mikroskops (STM) durch Binning und Rohrer⁴ ermöglichte die direkte Beobachtung atomarer Prozesse auf einer leitenden Oberfläche.

Heute werden Oberflächen-Diffusionsmessungen, nach [Barth 2000], in der Regel mit einer der sechs folgenden Methoden oder einer Erweiterung/Verfeinerung dieser durchgeführt.

- STM – STM-Messungen sind D_T -Messungen durch die direkte Beobachtung von Fluktuationen und Wechselwirkungen von Adsorbaten auf einer Oberfläche. Die Fluktuationen müssen klein genug sein damit sie mit dem STM zeitlich aufgelöst werden können.
- QHAS – "Quasi-elastische Heliumatom Streu"-Experimente sind ebenfalls D_T -Messungen der Fluktuationen von Adsorbaten auf der Oberfläche. Im Gegensatz zum STM müssen hier die Adsorbate schnell genug fluktuieren, damit die Diffusion messbar ist.
- FEM – FEM Messungen sind direkte D_T -Messungen über Hüpfdiffusion, allerdings ist die Methode auf Spitzen von Übergangsmetallen beschränkt.
- LOD/SHD – "Linear optic diffraction" und "second harmonic diffraction" messen das Zerlaufen von (kleinen) Adsorbat-Dichtegradienten und damit D_C .
- PEEM – "Photoemission electron microscopy" misst das Auffüllen von mit LITD erzeugten Löchern in einer Adsorbatschicht und damit wiederum D_C .
- LITD – LITD misst wie PEEM, LOD und SHD den Verlauf von Adsorbatgradienten und damit D_C .

In dieser Arbeit wird vorgestellt, wie die Tracer-Diffusion von Lithiumadsorbaten auf einem Ruthenium Einkristall (Ru(001)) mittels einer Adaption der aus der Chemie bekannten Techniken zur Diffusionsmessung durch Fouriertransform-Kernspinresonanz-Spektroskopie (FT-NMR) auf die in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Methoden zur Messung der FT-NMR kernspinpolarisierter Adsorbate auf Oberflächen, gemessen werden kann. Das System Li/Ru ist auch daher interessant, weil es eines der wenigen Systeme ist, für das D_T in zwei Temperaturbereichen, nämlich bei 120-200K und bei 400-800 K, schon bekannt ist, so dass mit diesem Experiment, mit Messungen bei 1100-1200 K zusammengekommen ein sehr großer Temperaturbereich abgedeckt werden kann. Damit kann die

⁴Siehe [Binning et al. 1982].

Diffusion der Adsorbate vom "Tieftemperaturregime" bis zu Temperaturen, bei denen die thermische Desorption der Adsorbate eine wichtige Rolle spielt, verfolgt werden.

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) erlaubt die Untersuchung der Wechselwirkungen von Atomen und Molekülen mit ihrer Umgebung durch die Beobachtung der lokalen Felder am Kernort. Sie gehört in der Chemie, Biologie oder Festkörperphysik zu den Standardmethoden bei der Untersuchung struktureller und dynamischer Fragestellungen und hat auch als bildgebende Methode für die Medizin eine große Bedeutung.

Die konventionelle NMR misst den Zerfall der transversalen Polarisation eines Kernensembles, nachdem diese durch einen Hochfrequenz-Puls transient aus der thermischen Polarisation erzeugt wurde. Die Detektion geschieht dabei über ein Induktionssignal, das von der transversalen Magnetisierung des Kernspinensembles durch Rotation um die Magnetfeldachse (\vec{B}_0) erzeugt wird. Für ein vernünftiges Signal/Rausch-Verhältnis in der Festkörper-NMR werden zwischen 10^{17} und 10^{19} äquivalente Kerne benötigt. Diese Anforderung stellt in der Regel für Festkörper oder Lösungen kein Problem dar, verhindert aber die direkte Adaption der Methode für eine Oberflächenmessung, die nur $\sim 10^{15}$ Atome pro cm^2 hat. Um die Empfindlichkeit der Methode zu steigern kann an drei Stellen angesetzt werden: An der Größe der Oberfläche im Probenvolumen, am Nachweis oder an der thermischen Polarisation des Ensembles. Normalerweise wird für Oberflächenexperimente die Oberfläche der Probe im Messvolumen vergrößert. Dazu werden für die Messungen Pulver oder z.B. Zeolite eingesetzt, so dass man eine Oberfläche von 1-1000 m^2 im Messvolumen zur Verfügung hat. Man hat in diesem Fall aber keine Einkristalloberfläche mehr und die in der Oberflächenphysik entwickelten Analyse- und Präparationsmethoden zur Kontrolle der Oberfläche stehen nicht zur Verfügung. Will man daher nicht auf Einkristalloberflächen verzichten, muss man am Nachweis und an der thermischen Polarisation ansetzen. Eine Erhöhung der Polarisation des Ensembles von der thermischen auf eine Polarisation in der Größenordnung von Eins, liefert im Signal einen Gewinn von ungefähr fünf Größenordnungen. Alkaliatome in einem Atomstrahl lassen sich optisch polarisieren; diese Polarisation lässt sich dann aber auch auf z.B. He- oder Xe-Atome übertragen. Alternativ dazu kann man mit einer Stern-Gerlach-Anordnung bei Alkaliatomen einen hüllenspinpolarisierten Atomstrahl erzeugen und durch Hochfrequenzübergänge daraus wiederum einen kernspinpolarisierten Atomstrahl. Die Detektion des Signals kann durch einen Einzelatomnachweis gesteigert werden, wie dies z.B. bei der β -NMR der Fall ist. Bei der β -NMR wird die Asymmetrie im β -Zerfall aufgrund der Kernspinpolarisation gemessen. Aus dieser Zählratenasymmetrie wird die Kernspinpolarisation bestimmt.

In dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experiment werden durch einen kernspinpolarisierten Atomstrahl höchstpolarisierte Oberflächenadsorbate erzeugt. Über die Temperatur der Oberfläche wird die Verweilzeit der Adsorbate auf der Oberfläche auf 1 ms bis 1 s eingestellt, so dass die desorbierenden Atome bzw. Ionen nicht bereits völlig depolarisiert sind. Der Nachweis der Kernspinpolarisation geschieht abhängig davon, ob man die Atome oder die Ionen spektroskopieren will. Die Kernspinpolarisation der Atome wird durch eine m-Zustands aufgelöste Laserspektroskopie bestimmt. Für die Messung der Kernspinpolarisation der Ionen wird eine Beam-Foil-Spektroskopie mit einer leichten Beschleunigung auf 10 kV angewandt. Dabei wird die Kernspinpolarisation der Ionen mit einem polarisationsempfindlichen Nachweis der Zerfallsphotonen spektroskopiert, die durch den Foliendurchgang im elektronisch angeregten Zustand neutralisiert wurden.

2 Tracer-Diffusion von Adsorbaten auf Metalloberflächen

Um die Tracer-Diffusion von Adsorbaten auf Einkristall-Oberflächen zu beschreiben, ist es hilfreich, Grundzüge der Adsorption in einem mikroskopischen Modell zu betrachten. Ein Atom, das aus einem Atomstrahl kommend auf einem Kristall adsorbiert, wird mit dem Substrat durch Wechselwirkung mit dem Phononenbad des Substrates thermalisieren. Nachdem das Adsorbat thermalisiert ist, wird es an einem Platz sitzen, an dem es seine Bindungsenergie maximieren kann, d.h. in einem Potentialbild in einem lokalen Energieminimum. Benachbarte Adsorptionsplätze sind durch eine Energiebarriere voneinander getrennt, die jedoch sehr viel kleiner ist als die Desorptionsenergie. Ein Wechsel des Adsorptionsplatzes, also Diffusion, kann nur stattfinden, wenn das Adsorbat diese Energiebarriere überwinden kann z.B. durch thermische Fluktuationen oder durch Tunneln¹. Ein Ansatz für ein Modell der Diffusion auf einer Oberfläche ist folglich die Betrachtung von thermisch aktivierten Sprüngen über diese Energiebarriere von einem Adsorptionsplatz zu einem benachbarten Platz², einen "random walk" der Adsorbate über die Oberfläche. Die Annahme thermisch aktivierter Sprünge beinhaltet, dass die Adsorbate nach jedem Sprung ihre Anregungsenergie verloren haben und am neuen Adsorptionsplatz so lange sitzen, bis sie wieder thermisch angeregt werden. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass $k_B T \ll E_{Diff}$. Die Aussagefähigkeit von Modellen, die darauf beruhen, ist bei hohen Temperaturen von Fall zu Fall zu überprüfen.

2.1 Einfaches Hüpfmodell der Diffusion

Ein Adsorbat befinde sich zum Zeitpunkt $t = 0$ am Punkt $\vec{r}_0 = (x_0, y_0)$ mit mittleren Hüpfängen λ_x, λ_y in x- und y-Richtung und Hüpf Frequenzen Γ_x und Γ_y . Der mittlere quadratische Abstand des Adsorbates ist dann

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}_0)^2 \rangle \equiv \langle (\Delta r)^2 \rangle = (\Gamma_x \lambda_x^2 + \Gamma_y \lambda_y^2) t, \quad (2.1)$$

¹Die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozess ist für Adsorbate, die schwerer sind als Wasserstoff, sehr gering; siehe [Ala-Nissila et al. 2002]. Die Tunnelrate für ⁶Li durch eine 0.2 eV hohe und 1 Å breite Barriere ist mit $10^{-9}/s$ so klein, dass dieser Prozess im Weiteren nicht berücksichtigt wird.

²Siehe [Ala-Nissila et al. 2002].

was sich für eine isotrope Oberfläche, $\lambda_x = \lambda_y = \lambda$ und $\Gamma_x = \Gamma_y = \Gamma_h$ zu

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \Gamma_h \lambda^2 t \quad (2.2)$$

reduziert. Dabei variiert die Zeit zwischen einzelnen Sprüngen eines Adsorbates stochastisch. Damit beschreibt dieses Hüpfmodell einen Random-Walk eines Adsorbates über die Oberfläche. Nach [Gomer 1990, Ala-Nissila et al. 2002] wird die Tracer-Diffusion in zwei Dimensionen durch

$$D_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta r)^2 \rangle}{4t} \quad (2.3)$$

definiert. Setzt man 2.2 in 2.3 ein, erhält man einen Ausdruck für die Tracer-Diffusion als Funktion der Hüpftrate:

$$D_t = \frac{\lambda^2 \Gamma_h}{4}. \quad (2.4)$$

Die Sprünge des Adsorbates von einem Adsorptionsplatz zum nächsten sind thermisch aktiviert, deshalb wird die Hüpftrate auf Oberflächen einem Arrheniusgesetz gehorchen, so dass man zu folgendem Ausdruck für die Tracer-Diffusion gelangt:

$$D_t = \frac{\lambda^2 \nu_0}{4} \exp\left(\frac{-E_{Diff}}{k_B T}\right) \equiv D_0 \exp\left(\frac{-E_{Diff}}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

Hiebei ist davon ausgegangen, dass es nur eine für die Diffusion relevante Barriere gibt³. Ein Ansatz für den Vorfaktor des Hüpfprozesses ν_0 ist die Vibrationsfrequenz des Adsorbates im Adsorptionsminimum, die typischer Weise in der Größenordnung von 10^{13} Hz liegt. Das Inverse der Hüpftrate Γ_h ist die Korrelationszeit eines Adsorbates für einen Adsorptionsplatz. Ist man in der Lage diese Korrelationszeit zu messen, hat man damit auch die Hüpftrate gemessen und umgekehrt:

$$\Gamma_h^{-1} = \nu_0^{-1} \exp(E_{Diff}/k_B T) = \tau_C, \quad (2.6)$$

und damit ist

$$D_t = \frac{\lambda^2}{4\tau_C}. \quad (2.7)$$

Das vorgestellte Hüpfmodell geht zunächst von Sprüngen zum nächst liegenden Adsorptionsplatz aus, deshalb kann man auch eine typische Größenordnung für λ angeben, nämlich den Atomabstand im Gitter $\approx 3\text{\AA}$. Dadurch erhält man eine Abschätzung für den Vorfaktor $D_0 \approx 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$, der auch in vielen Experimenten bestätigt wurde⁴.

³Diffusionsszenarien mit mehr als einer für die Diffusion relevanten Barriere erfordern eine andere Modellierung; siehe [Ala-Nissila et al. 2002].

⁴Siehe z.B. die Übersichtsartikel von [Gomer 1990],[Seebauer and Allen 1995],[Barth 2000].

Die Beschränkung der Hüpfprozesse des Modells auf nächste Nachbar Adsorptionsplätze ist bei hohen Temperaturen, wenn die Diffusion mit der Desorption konkurriert, nicht zwingend. Die Transition-state-Theory (TST) liefert einen theoretischen Ansatz für eine Hüpftrate⁵, die durch die Einführung einer Memory-Function auch langreichweitige Sprünge zulässt. Allerdings geht auch sie davon aus, dass $k_B T \ll E_{Diff}$ ist, also ein Adsorbat nach jedem Hüpfprozess wieder auf einem Adsorptionsplatz in einem Energie-minimum sitzt und es zu keinen korrelierten Sprüngen kommt⁶.

2.2 Transition State Theory–Langevin Dynamik

Die TST beschreibt die Tracer-Diffusion in einem Potential durch eine stochastische Kraft und eine Reibung. Für eine Oberfläche wird dieses Potential als periodisch angenommen. Die TST berechnet aus diesem kontinuierlichen Modell die Hüpfraten Γ und verknüpft so die Hüpfdiffusion mit einer kontinuierlichen Diffusion.

Zur Vereinfachung wird im Folgenden zunächst nur der Hüpfprozess in einer Richtung Γ_x , also eindimensional, betrachtet. Die gesamte Hüpftrate Γ_h ist, wenn N_N nächste Nachbarplätze erreicht werden können, $\Gamma_h = N_N \Gamma_x$. Die Langevin-Gleichung als Ansatz für die eindimensionale Bewegung eines Teilchens der Masse m in einem periodischen Potential $U(x)$ lautet:

$$m\ddot{x} = -\partial_x U(x) - \eta m \dot{x} + \xi(t). \quad (2.8)$$

Die Bewegung wird durch den Reibungskoeffizienten η gedämpft und durch eine Kraft $\xi(t)$ getrieben, die dem Fluktuations-Dissipations-Theorem genügt:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \text{ und } \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2m\eta k_B T \delta(t - t'). \quad (2.9)$$

Durch diesen Ansatz ist die treibende Kraft zu unterschiedlichen Zeiten unkorreliert, die stochastische Bewegung wird durch zufällige Anregungen in der Langevin-Kraft erzeugt und das beschriebene Adsorbat vollführt einen Random-Walk. Die anregende Kraft hat einen Mittelwert von Null, es gibt also keine treibende äußere Kraft, die zu einem gerichteten Transport führen könnte. Die Temperaturabhängigkeit inkorporiert den Gleichverteilungssatz der klassischen Thermodynamik, also $\langle E \rangle = 1/2 k_B T$ pro Freiheitsgrad.

Die Langevin-Gleichung hat für gegebene Randbedingungen eine unendliche Anzahl an

⁵Siehe [Hänggi et al. 1990] und [Barth 2000].

⁶Siehe auch [Kürpick 2001].

Lösungen⁷, deshalb betrachtet man die Verteilungsfunktion $P = P(x, v, t)$, die diese Lösungen beschreibt. Die Zeitentwicklung dieser Verteilungsfunktion eines Teilchens wird durch die Klein-Kramers-Gleichung gegeben⁸:

$$\partial_t P(x, v, t) = \left(-\partial_x v - \partial_v \frac{-\partial_x U(x) - m\eta v}{m} + \frac{\eta k_B T}{m} \partial_v^2 \right) P(x, v, t). \quad (2.10)$$

Ansätze für Lösungswege der Klein-Kramers-Gl. finden sich in [Ala-Nissila et al. 2002]. Dort sind auch die qualitativen Eigenschaften einer Langevin Beschreibung der Diffusion in einem periodischen Potential mit dem Gitterabstand a beschrieben. Es wird zwischen vier Fällen unterschieden:

- i. für $\exp(-E_{Diff}/k_B T) \ll 1$ und $\eta/\omega_0 < k_B T/E_{Diff}$ kommt es zu Diffusion mit Sprüngen, die weiter sind als der nächste Nachbar Adsorptionsplatz.
- ii. für $\exp(-E_{Diff}/k_B T) \ll 1$ und $\eta/\omega_0 > k_B T/E_{Diff}$ kommt es zu Diffusion mit Sprüngen auf den nächsten Nachbar Adsorptionsplatz.
- iii. für $\exp(-E_{Diff}/k_B T) \approx 1$ und $\eta < \sqrt{k_B T/(ma^2)}$ kommt es zu einer flüssigkeitsähnlichen Diffusion mit kleiner Reibung.
- iv. für $\exp(-E_{Diff}/k_B T) \approx 1$ und $\eta > \sqrt{k_B T/(ma^2)}$ kommt es zu einer flüssigkeitsähnlichen Diffusion mit großer Reibung.

2.2.1 Analytische Näherungen

Für mittlere bis hohe Reibung gibt [Ala-Nissila et al. 2002] analytische Näherungen für den Diffusionskoeffizienten und die Hüpftrate in zwei und drei Dimensionen, man erhält für die Tracerdiffusion folgenden Ausdruck:

$$D_t = \frac{a^2 k_B T}{m\eta} \frac{\int_0^b dy \left(\int_0^a dx \exp \left(\frac{1}{k_B T} U(\vec{r}) \right) \right)^{-1}}{\int_0^b dy \int_0^a dx \exp \left(\frac{1}{k_B T} U(\vec{r}) \right)}.$$

Dabei sind a und b die Gitterkonstanten in x -, respektive in y -Richtung. Für sehr kleine Reibung ist eine einfache Näherung der Lösung von 2.10 für die Diffusion

$$D_t \simeq \frac{\pi k_B T}{2m\eta} \exp \left(\frac{E_{Diff}}{k_B T} \right). \quad (2.11)$$

⁷Siehe [Ala-Nissila et al. 2002].

⁸Siehe [Hänggi et al. 1990].

Die Reibung η , die in das Langevinmodell eingeht, ist häufig einfach ein Fitparameter der experimentellen oder simulierten Daten. Die Reibung kann aber auch durch die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat abgeschätzt werden. Die Wechselwirkung des Adsorbates mit der Oberfläche wird einen phononischen und einen elektronischen Anteil haben, daher wird die Reibung als Summe dieser Anteile betrachtet:

$$\eta = \eta_{el} + \eta_{ph}. \quad (2.12)$$

Der elektronische Anteil der Reibung kann nach [Persson 1991, Ala-Nissila et al. 2002] durch die Änderung des spezifischen Widerstands $\partial\rho_\Omega/\partial\Theta$ des Substrates durch die Adsorbatbedeckung beschrieben werden:

$$\eta_{el} = \frac{n_e^2 e^2 d_s}{m} \partial\rho_\Omega/\partial\Theta. \quad (2.13)$$

Dabei ist n_e die Elektronendichte des Substrates und d_s die Dicke des Substrates. Nach [Ala-Nissila et al. 2002] liegen die Werte für η_{el} typisch zwischen $10^8/\text{s}$ und $10^{12}/\text{s}$. Für sehr kleine Bedeckungen Θ kann die elektronische Reibung einfach durch den spezifischen Widerstand des Substrates in ein Drudemodell abgeschätzt werden:

$$\eta_{el} = \frac{n_e e^2 \rho_\Omega}{M}. \quad (2.14)$$

Dabei ist n_e die Elektronendichte des Substrats und M die Masse des Adsorbats. Der phononische Anteil kann nach [Ala-Nissila et al. 2002] in einem elastischen Kontinuumsmodell betrachtet werden,

$$\eta_{ph} = \frac{3M}{8\pi\rho_0} \left(\frac{\omega_0}{c_T} \right)^3 \omega_0 \quad (2.15)$$

und liegt dann typischer Weise in der Größenordnung von $\eta_{ph} \simeq 10^{12} \text{ 1/s}$. Hierbei ist ρ_0 die Dichte des Substrates und c_T die transversale Schallgeschwindigkeit im Substrat.

2.3 Konventionelle Experimente zur Oberflächendiffusion

Aufgrund der Bedeutung der Diffusion für das Verständnis der Eigenschaften von Oberflächen hat es eine Entwicklung vieler Messmethoden mit ihren jeweiligen Vorzügen und Einschränkungen gegeben. Mit der Vielzahl an Messungen geht eine Vielzahl von Veröffentlichungen einher, von denen exemplarisch hier nur die Reviewartikel von [Gomer 1990], [Seebauer and Allen 1995], [Brune 1998], [Barth 2000] und [Naumovets and Zhang 2002] genannt sind. Exemplarische Literaturwerte zur Alkalidiffusion auf Metalloberflächen bei niedriger Bedeckung finden sich in Tabelle 2.1.

Adsorbat/Substrat	Methode	$D_0[cm^2/s]$	$E_{Diff}[eV]$	$\theta[ML]$	T [K]	Referenz
Li / W(011)	FEM	$5.7 \cdot 10^{-3}$	0.48	0.02	80-175	[Loburets et al. 1982]
Na / W(110)	FEM	$10^{-7.5 \pm 0.5}$	0.27 ± 0.03	0.02	250-500	[Morin 1985]
Cs / W(110)		$10^{-4.8 \pm 0.3}$	0.418 ± 0.027	0.032	250-500	
Cs / W(110)		$10^{-4.3 \pm 0.3}$	0.416 ± 0.03	0.063	250-500	
K / W (100)	SIM ^a	$8.7 \cdot 10^{-2}$	0.43 ± 0.04	$\leq 10^{-5}$	830-1100	[Bayat and Waßmuth 1984]
K / W (1019)		$6.4 \cdot 10^{-2}$	0.38 ± 0.05	$\leq 10^{-5}$	830-1100	
K / Ru(100)	LITD ^b	$4 \cdot 10^{-1}$	0.39	0.15	260-310	[Westre et al. 1993]
Li / Ru(001)	NMR	$4.1 \cdot 10^{-3}$	0.176	0.1	120-200	[Kirchner et al. 2001]
		$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.46	0.02	400-800	[Ebinger et al. 1998]
CO / Pt(111)	IRS ^c	$1.8 \cdot 10^{-6}$	0.19	0.001-0.003	105-195	[Reutt-Robey et al. 1988]
CO / Pt(111)	HREELS ^d	$7.5 \cdot 10^{2 \pm 1}$	0.54	0.1-0.4	384-417	[Froitzheim and Schulze 1994]

Tabelle 2.1: Exemplarische Diffusionswerte von Alkaliadsorbaten auf Metalloberflächen sowie für das System CO auf Pt(111) aus der Literatur.

^aSurface Ion Microscopy.

^bLaser induced thermal desorption.

^cInfra red spectroscopy

^dHigh resolution electron energy loss spectroscopy

Außerdem wurden in die Tabelle die Ergebnisse von [Reutt-Robey et al. 1988] und [Froitzheim and Schulze 1994] mit aufgenommen, da sie ein System darstellen, an dem die Diffusion bei stark unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurde. In Messungen von [Reutt-Robey et al. 1988] bei niedrigen Temperaturen, finden nur vereinzelte Sprünge statt, im Gegensatz zu den Messungen von [Froitzheim and Schulze 1994] in der Nähe der Desorptionstemperatur von CO auf Pt(111), wo das CO thermisch angeregt sehr mobil ist⁹. Bei diesen Daten ist die große Änderung im Vorfaktor D_0 auffällig. Eine mögliche Interpretation dieser Diskrepanz ist nach [Froitzheim and Schulze 1994] die Annahme, dass die Adsorbate nur noch an den Stufenkanten lokalisieren und sich somit ungehindert von Stufenkante zu Stufenkante bewegen.

Für die Lithium Diffusion auf Ruthenium gibt es bisher NMR-Messungen in zwei verschiedenen Temperaturbereichen: Bei 120-200 K von [Kirchner et al. 2001] sieht man eine thermisch aktivierte Korrelationszeit¹⁰ mit einer Barriere von 0.176 eV, die einer Diffusion auf der Terrasse zugeschrieben wird. Im Temperaturbereich von 400 K bis 800 K in [Ebinger et al. 1998] dagegen zeigen die Daten eine höhere Energiebarriere der Korrelationszeit, die als Diffusion über die Stufenkanten hinweg interpretiert wird. Bei 120-200 K ist die Diffusion der Adsorbate über die Stufenkanten so selten, dass sie im Experiment nicht gesehen wird. Bei 400-800 K ist hingegen der Platzwechsel durch die Diffusion über die Terrasse zu schnell, um gesehen zu werden.

⁹Siehe auch Tabelle in Anhang A

¹⁰Bei den Experimenten unserer Heidelberger Arbeitsgruppe wird τ_C gemessen und daraus auf D_t geschlossen.

3 Theoretische Grundlagen des Experiments

Nachdem im letzten Kapitel ein Überblick über die Diffusion und Diffusionsprozesse von Adsorbaten auf Oberflächen gegeben wurde, soll in diesem Kapitel das Prinzip der NMR-Spektroskopie auf Oberflächen und insbesondere der Diffusionsmessung mit NMR dargestellt werden.

3.1 Kernspinpolarisation

Viele Atomkerne haben in ihrem Grundzustand einen von Null verschiedenen Spin-Drehimpuls $\vec{I}\hbar$, in halb- oder ganzzahligen Vielfachen von \hbar , und ein dazu kolineares magnetisches Moment $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$. Die Quantisierung dieses Spin-Drehimpulses eines Atomkerns in Richtung des Magnetfeld \vec{B}_0 liefert die Quantenzahlen $I_z|\Psi\rangle = m_I|\Psi\rangle$ und damit m_I unterschiedliche Energieniveaus. Ein Unterschied der Besetzungszahlen N_{m_I} dieser Energieniveaus in einem Ensemble von Kernspins erzeugt eine Kernspinpolarisation. Das für dieses Experiment als Sonde eingesetzte ^6Li hat einen Kernspin $I=1$, also Energieniveaus mit $m_I = 1, 0, -1$. Mit $\sum N_{m_I} = 1$ ergeben sich folgende Polarisationsstufen:

$$\begin{aligned} \text{Vektorpolarisation : } P_z &= N_{+1} - N_{-1} \\ \text{Tensorpolarisation : } P_{zz} &= N_{+1} - 2N_0 + N_{-1}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Die Beschreibung der Polarisation durch die Besetzungszahlen ist für Kernspinsensembles in einem Eigenzustand vollständig. Um das Ensemble auch in einem Nichteigenzustand vollständig zu beschreiben, z.B. unter dem Einfluss von Hochfrequenz, verwendet man den Dichtematrix-Formalismus. In der Dichtematrix ρ sind die Diagonalelemente ρ_{mm} die Besetzungszahlen N_{m_I} der Energieniveaus, während die Nichtdiagonalelemente $\rho_{mm'}$ die Phasenbeziehung der $|m\rangle$ Zustände untereinander beschreiben. Entwickelt man die Dichtematrix $\rho_{kq}(I) = \text{Sp}(\rho T_{kq}^\dagger(I))$ nach irreduziblen sphärischen Tensoren T_{kq}^1 ist die Polarisation des Ensembles durch:

$$\begin{aligned} P_z &= \sqrt{2}\rho_{10} \\ P_{zz} &= \sqrt{6}\rho_{20} \end{aligned}$$

¹Mit der Normierung $\text{Sp}(T_{kq}^\dagger T_{kq}) = 1$. Siehe hierzu auch [Blum 1981] und [D.M.Brink and G.R.Satchler 1993].

und die zum Magnetfeld senkrechte Polarisierung

$$\begin{aligned} P_x &= -(\rho_{11} - \rho_{1-1}) \\ P_y &= -i(\rho_{11} + \rho_{1-1}) \end{aligned}$$

gegeben. Die Zeitentwicklung der Dichtematrix unter dem Einfluss einer Wechselwirkung \mathcal{H} wird durch die Liouville Gleichung beschrieben:

$$\dot{\rho} = \frac{i}{\hbar}[\rho, \mathcal{H}]. \quad (3.2)$$

Durch den Einsatz des Dichtematrixformalismus² eröffnet sich somit die Möglichkeit, die Zeitentwicklung eines Spinensembles numerisch durchzuführen und durch den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen deren Verständnis zu überprüfen².

3.2 Wechselwirkungen von Kernspinensembles mit ihrer Umgebung – Kernspinrelaxation und Kernspinresonanz

Kernspinensembles haben im thermischen Gleichgewicht eine Polarisierung durch die unterschiedlichen Besetzungszahlen N_{m_I} der Energieniveaus des Kernspins im Magnetfeld entsprechend der Boltzmann-Verteilung $N_{m_I}/N_{m_I-1} = \exp(-\gamma\hbar B_0/k_B T)$. Eine der wichtigsten Fragestellungen der NMR sind die Mechanismen, durch die ein Spinensemble mit seiner Umgebung in ein thermisches Gleichgewicht kommt. Dabei betrachtet man die sogenannte Spin-Gitter-Relaxation, die durch den Aufbau der thermischen Polarisierung mit einer Zeitkonstante T_1 beschrieben wird, und die Mechanismen, die zu einem thermischen Gleichgewicht innerhalb des Spinensembles führen, der Spin-Spin-Relaxation, die durch eine weitere Zeitkonstante T_2 beschrieben wird. Kerne wechselwirken über ihre Momente mit äußeren Feldern. Da Kerne weder ein elektrisches Dipolmoment noch ein magnetisches Quadrupolmoment haben, sind bei einer Beschränkung auf die niedrigsten Momente nur Wechselwirkungen des magnetischen Dipolmomentes μ und des elektrischen Quadrupolmomentes Q mit äußeren Feldern zu betrachten. Für das im Experiment verwandte ^6Li -Isotop sind diese Momente in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Aufspaltung der Kernniveaus in einem äußeren Magnetfeld und einem zusätzlichen elektrischen Feldgradienten ist in Abb. 3.1 dargestellt. Neben den von außen angelegten Magnetfeldern

²Die Simulationen wurden von [Arnolds 1996] und [Voß 1999] programmiert und im Rahmen dieser Arbeit zur Geschwindigkeitsoptimierung auf neue Mathematikbibliotheken umgestellt. Näheres zu den Programmen findet sich in den angegebenen Arbeiten.

Isotop	$I[\hbar]$	$Q[\text{mbarn}]$	$\mu[\mu_k]$	$B_c[\text{G}]$	$\gamma [\text{Hz G}^{-1}]$
${}^6\text{Li}$	1	-0.82(4)	0.822	82	$2\pi \cdot 626.6$

Tabelle 3.1: Kernmoment und kritisches Magnetfeld in $G=10^{-4}\text{T}$ des verwendeten Lithiumisotopes, aus [Pyykkö 1992] und [Ramsey 1953] entnommen, und gyromagnetisches Verhältnis γ . Das kritische Magnetfeld B_C wird in Anhang D erläutert.

tragen auch die Magnetfelder benachbarter Kern- und Elektronenspins am Kernort zur Dipolwechselwirkung bei, während die Quadrupolwechselwirkung durch den Feldgradienten der Ladungsverteilung am Kernort bestimmt wird. Die Wechselwirkungen werden durch einen Hamiltonoperator beschrieben der in einen dipolaren und einen quadrupolaren Anteil aufgespalten werden kann:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q.$$

Wird zusätzlich Hochfrequenz eingestrahlt, erweitert man den Hamiltonoperator um einen Hochfrequenzanteil und erhält so ³:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{HF}. \quad (3.3)$$

Die Wechselwirkungen können zeitlich statische, periodische und auch statistisch fluktuierende Komponenten haben. Betrachtet man die Änderung der Polarisierung unter Hochfrequenzeinstrahlung, also bei einer definierten periodischen Wechselwirkung, kann der statische Anteil der Wechselwirkung mit der Umgebung bestimmt werden. Der fluktuierende Anteil führt zu einer Depolarisierung des Kernspinensembles und ist so durch Messung der Relaxationsraten zugänglich.

3.2.1 Statische Wechselwirkungen

Bei nichtmagnetischen Oberflächen dominiert das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 die statische Dipolwechselwirkung. Die makroskopische Magnetisierung \vec{M} eines Ensembles ist die Summe aller vorhandenen magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$. Die Bewegung der Magnetisierung \vec{M} in einem Magnetfeld \vec{B}_0 wird mit

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (3.4)$$

³Vergleiche [Abragam 1961]

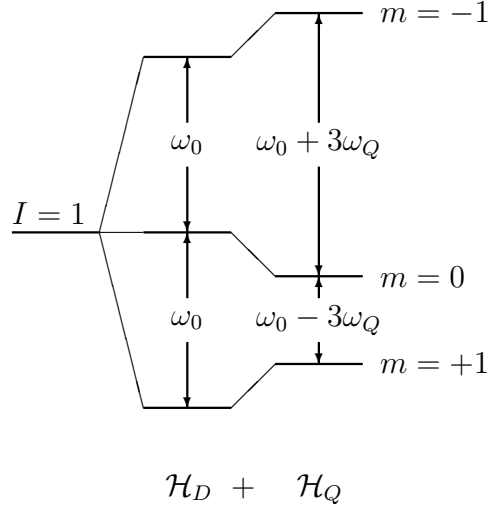


Abbildung 3.1: Aufspaltung der ${}^6\text{Li}$ Kernspinniveaus im äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 (\mathcal{H}_D) und mit axialsymmetrischem ($V_{zz} \parallel \vec{B}_0$) bzw. effektivem elektrischen Feldgradienten (\mathcal{H}_Q).

beschrieben, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist⁴. Dies führt zu einer Präzession der Magnetisierung um die Achse des Magnetfeldes mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$. Wählt man die z-Achse des Koordinatensystems parallel zu \vec{B}_0 , beschreibt \mathcal{H}_D die Zeeman-Aufspaltung der Kernspinniveaus in diesem Magnetfeld:

$$\mathcal{H}_D = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\hbar\gamma B_0 I_z = -\hbar\omega_0 I_z, \quad (3.5)$$

mit I_z der z-Komponente des Kernspins I . Man erhält $2I+1$ äquidistante Energieeigenwerte mit der Aufspaltung $\hbar\omega_0$ ⁵.

An einer Oberfläche erzeugt die Ladungsverteilung der Elektronen einen elektrischen Feldgradienten EFG. Liegt die größte Hauptachse des EFG Tensors parallel zur z-Achse, so gilt für den quadrupolaren Anteil des Hamiltonoperators:

$$\mathcal{H}_Q = \hbar \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)} \left(3I_z^2 - \vec{I}^2 + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2V_{zz}} (I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (3.6)$$

und man definiert $\omega_Q := \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)}$ die Quadrupolfrequenz

und $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2V_{zz}}$ den Asymmetrieparameter.

Die Quadrupolwechselwirkung von ${}^6\text{Li}$ auf Ru(001) mit $\omega_Q/2\pi \sim 250$ Hz ist bei dem im Experiment verwandten Magnetfeld von 100 G verglichen mit der Dipolwechselwirkung sehr klein und führt zu der in Abb. 3.1 dargestellten Aufspaltung der NMR-Linien.

⁴Siehe [Abragam 1961],[Slichter 1996].

⁵Vergleiche Abb. 3.1.

3.2.2 Messung der statischen Wechselwirkung – cw-NMR

Eine Möglichkeit zur Messung von ω_0 und ω_Q ist ein cw-NMR Experiment⁶. In diesem Experiment wird die Oberfläche bei konstanter Temperatur in einem konstanten Magnetfeld \vec{B}_0 in den kernspinpolarisierten Atomstrahl gebracht. Die Adsorbate desorbieren entsprechend der Verweilzeit auf der Oberfläche wieder und können dann nachgewiesen werden. Es stellt sich so eine Gleichgewichtsbedeckung der Oberfläche mit polarisierten Adsorbaten ein. Ist die Verweilzeit auf der Oberfläche kurz gegenüber den Relaxationszeiten, haben die desorbierenden Atome oder Ionen noch die gleiche Kernspinpolarisation wie nach der Präparation. Strahlt man nun Hochfrequenz neben der Übergangsfrequenz zwischen zwei Kernspinniveaus ein, bleibt die Kernspinpolarisation unverändert. Verändert man jetzt die Frequenz der HF, bis man die Übergangsfrequenz zwischen zwei Niveaus trifft (siehe Abb. 3.1) also $\omega_0 \pm 3\omega_Q$ so führt die HF zu einem Ausgleich der Besetzungszahlen zwischen diesen Niveaus und die Polarisation sinkt. Die Mittenfrequenz $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ der beiden Linien ermöglicht über Gleichung 3.5 die Bestimmung des Magnetfeldes am Ort der Probe, während sich aus dem Frequenzabstand $\Delta\nu$ nach Gleichung 3.6 der effektive elektrische Feldgradient berechnen lässt:

$$2\pi\Delta\nu = 6\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2\hbar I(2I-1)}. \quad (3.7)$$

Durch die Nutzung des polarisierten Atomstrahls mit seiner definierten Besetzung der Kernniveaus lässt sich sogar das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten bestimmen. Dazu präpariert man z.B. den Atomstrahl mit $P_z = -2/3$, also $N_{+1} = 0$, $N_0 = 1/3$ und $N_{-1} = 2/3$. Strahlt man nun entsprechend Abb. 3.1 HF mit der Frequenz $\omega_0 - 3\omega_Q$ auf dem $m=0, m=+1$ Übergang ein, bewirkt dies eine Gleichverteilung der Besetzungszahlen N_0 und N_{+1} , wobei die Summe $N_0 + N_{+1}$ konstant bleibt. Man erhält also eine Besetzung der Kernniveaus von $N_{+1} = 1/6$, $N_0 = 1/6$. Betrachtet man im experimentellen Nachweis nur das $m_I = 0$ Kernniveau, sinkt folglich das Signal. Strahlt man hingegen die HF auf dem $m=0, m=-1$ Übergang ein, bewirkt die Gleichverteilung der Besetzungszahlen einen Anstieg von N_0 auf $1/2$ und damit auch einen Anstieg des Messsignals. Durch die Kenntnis der Reihenfolge der Linien ist somit das Vorzeichen des EFG messbar. Ein Beispiel für eine cw-NMR-Messung ist in Kapitel 6 in Abb. 6.9 gezeigt.

⁶”cw” steht hierbei für ”continuous wave”.

3.2.3 Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen – Puls-NMR

Um die Wirkung von Hochfrequenz auf ein Kernensemble zu beschreiben, ist es am einfachsten, dieses in einem mit der Frequenz ω der HF um die z-Achse - also die Richtung von B_0 im Laborsystem - rotierenden Koordinatensystem zu betrachten. Im rotierenden Koordinatensystem erhält man ein effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} mit:

$$\begin{aligned}\vec{B}_{eff} &= \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) \vec{e}_z + B_1 \vec{e}_x \\ \text{mit } \gamma B_0 = \omega_0 \text{ folgt: } \vec{B}_{eff} &= \left(\frac{\omega_0}{\gamma} - \frac{\omega}{\gamma}\right) \vec{e}_z + B_1 \vec{e}_x.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Strahlt man nun auf der Larmorfrequenz ein, wird \vec{B}_0 wegtransformiert und es bleibt nur noch $\vec{B}_{eff} = B_1 \vec{e}_x$. Im rotierenden Koordinatensystem dreht sich die Magnetisierung also mit $\omega_1 = \gamma B_1$ um die x-Achse. Im Experiment ist die eingestrahlte HF allerdings linear und nicht zirkular polarisiert. Dieses linear polarisierte Feld kann durch zwei zirkular polarisierte Felder mit halber Amplitude und den Frequenzen ω und $-\omega$ beschrieben werden⁷. Das mit der Frequenz $+\omega$ rotierende Feld ist somit um 2ω von der Resonanz verschoben, so dass der Effekt durch dieses Feld für $B_1 \ll B_0$ vernachlässigt werden kann⁸. Strahlt man nur so lange HF ein, bis die Magnetisierung in der xy-Ebene liegt, spricht man von einem 90°-Puls. Liegt die eingestrahlte Frequenz neben der Larmorlinie, dreht sich die Magnetisierung mit

$$\omega_{eff} = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \quad (3.9)$$

um \vec{B}_{eff} . Um zwischen x- und y-Pulsen, also Drehungen der Magnetisierung um die x- bzw. um die y-Achse unterscheiden zu können, legt man willkürlich fest, dass die zuerst eingestrahlte HF die Phase '0' hat. Y-Pulse erzeugt man dann durch eine Phasenverschiebung von 90°. Quantenmechanisch wird die Wechselwirkung des Kernspinensembles mit einem Hochfrequenzfeld, das parallel zu x linear oszilliert, durch

$$\mathcal{H}_{HF} = 2\hbar\omega_1 \cos(\omega t) I_x \quad (3.10)$$

beschrieben. Der Hamiltonoperator setzt sich damit aus \mathcal{H}_D , \mathcal{H}_Q und \mathcal{H}_{HF} zusammen:

$$\mathcal{H} = \hbar \left(\omega_0 I_z + \omega_Q (3I_z^2 + \vec{I}^2) + 2\omega_1 \cos(\omega t) I_x \right). \quad (3.11)$$

⁷Diese Näherung ist die rotating wave approximation.

⁸Ist dieses Kriterium nicht mehr richtig, so erhält man zusätzliche Resonanzen bei $|\omega_0/\omega| = 2n + 1$ für ganzzahlige n. Siehe hierzu [Abragam 1961]

Durch die Transformation ins rotierende Koordinatensystem wird \mathcal{H} mit der rotating wave approximation zeitunabhängig:

$$\mathcal{H}_R = \begin{pmatrix} \omega - \omega_0 + \omega_Q & \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & -2\omega_Q & \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & \omega - \omega_0 + \omega_Q \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Die Bewegungsgleichung von ρ_R in irreduziblen sphärischen Tensoren T_{kq} für ${}^6\text{Li}$ (I=1) lautet somit:

$$\dot{\rho} = iM \cdot \rho \quad (3.13)$$

$$\begin{pmatrix} \dot{\rho}_{11} \\ \dot{\rho}_{10} \\ \dot{\rho}_{1-1} \\ \dot{\rho}_{22} \\ \dot{\rho}_{21} \\ \dot{\rho}_{20} \\ \dot{\rho}_{2-1} \\ \dot{\rho}_{2-2} \end{pmatrix} = i \cdot \begin{pmatrix} \Delta\omega & \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 3\omega_Q & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\omega_1}{\sqrt{2}} & -\Delta\omega & 0 & 0 & 0 & -3\omega_Q & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 2\Delta\omega & -\omega_1 & 0 & 0 & 0 \\ 3\omega_Q & 0 & 0 & -\omega_1 & \Delta\omega & -\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & -3\omega_Q & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_1 & -\Delta\omega & -\omega_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\omega_1 & -2\Delta\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{10} \\ \rho_{1-1} \\ \rho_{22} \\ \rho_{21} \\ \rho_{20} \\ \rho_{2-1} \\ \rho_{2-2} \end{pmatrix}.$$

Dabei ist $\Delta\omega = \omega - \omega_0$. Auf der Diagonalen stehen Frequenzen, die proportional zum statischen Feld im rotierenden Koordinatensystem sind. Die beiden Nebendiagonalen enthalten Elemente proportional zur Hochfrequenzfeldstärke ω_1 und verknüpfen longitudinale und transversale Magnetisierung. Die Nebendiagonale führt somit zu einem "Drehen" des Magnetisierungsvektors unter dem Einfluss von Hochfrequenz. Die beiden Polarisationsstufen werden über die Quadrupolwechselwirkung zwischen $\rho_{1\pm 1}$ und $\rho_{2\pm 1}$ verknüpft. Betrachtet man also $P_z(t)$ unter HF-Einstrahlung, so sieht man eine Oszillation von P_z mit ω_1 zwischen P_z und P_y , sowie eine dem überlagerte Oszillation zwischen der Polarisation erster und der zweiter Stufe, wie in Abb. 3.2 zu sehen⁹, also:

$$P_z(t) \approx P_z(0) \cdot \cos(\omega_1 t) \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2}t\right). \quad (3.14)$$

3.2.4 Statistisch fluktuierende Felder

Die bisher beschriebenen statischen und periodischen Wechselwirkungen führen zu Reorientierungen des Kernspinensembles auf der Oberfläche, die reversibel sind. Im Gegensatz

⁹Siehe auch Anhang E.

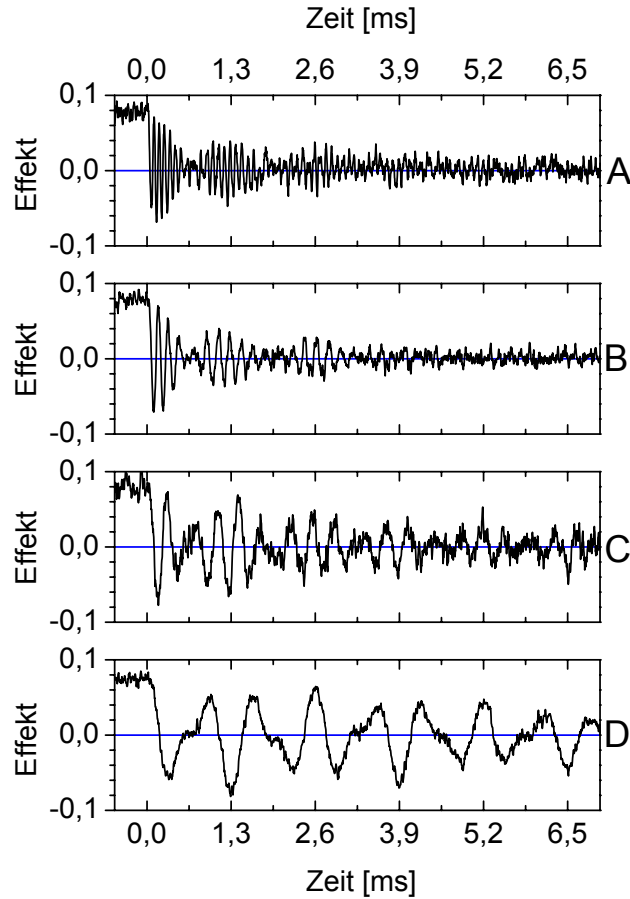


Abbildung 3.2: B_1 abhängige Oszillation von P_z die mit der Oszillation zwischen Polarisation erster und zweiter Stufe moduliert ist. Dabei wurde die Stärke von B_1 verringert. A: $B_1=17.2$ G, B: $B_1=8.6$ G, C: $B_1=4.3$ G, D: $B_1=1.8$ G. Die Modulation der Magnetisierung mit $3/2 \omega_Q$ zwischen der Polarisation erster und zweiter Stufe ist von der B_1 -Feldstärke unabhängig, was von den Simulationsrechnungen bestätigt wird. Das Signal verschwindet durch die von der Spulengeometrie verursachten B_1 Inhomogenitäten mit steigender B_1 -Feldstärke schneller; siehe Anhang B.

dazu führen Wechselwirkungen mit statistisch fluktuierenden Feldern zu einem irreversiblen Verlust der Orientierung zum äußerem Magnetfeld, zur Relaxation. Die spektrale Dichte $J(\omega)$ der statistischen Fluktuation bei der Resonanzfrequenz ω_0 und bei $2\omega_0$ der Ensembleübergänge bestimmt die T_1 und die T_2 -Relaxation¹⁰, wobei die T_2 -Relaxation zusätzlich zur Spektraldichte bei der Frequenz $\omega = 0$ abhängt. Nach [Abragam 1961] ist

¹⁰Siehe z.B. [Abragam 1961] oder [Slichter 1996].

für $I=1$

$$\frac{1}{T_1} = \alpha = \frac{1}{20} \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{zz} \right)^2 (J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)) \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{40} \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{zz} \right)^2 (3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)). \quad (3.16)$$

Auf Einkristalloberflächen dominieren zwei Relaxationsprozesse: zum einen die Spin-Gitter- oder auch Korringa-Relaxation durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung des Adsorbatkerns mit den Metall-Leitungselektronen, zum anderen die Relaxation durch Diffusion, wobei diffundierende Adsorbate fluktuierende elektrische Feldgradienten oder lokale Magnetfelder erfahren.

3.2.4.1 Longitudinale Relaxation durch Korringa-Relaxation – T_1 Lithiumatome auf einer Metalloberfläche haben ein delokalisiertes 2s-Elektron. Dadurch kommt es zum Austausch mit den unpolarisierten Metallleitungselektronen, wodurch das vom Elektron am Kernort erzeugte Magnetfeld fluktuiert. Die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron ist energieerhaltend, weshalb eine Änderung des Kernspins nur durch simultane Änderung des Elektronenspins möglich ist, also durch 'simultanen Spinflip'. Das Elektron nimmt dabei die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Spineinstellungen auf (ca. 10^{-6} eV). Daher können nur Elektronen in der Nähe der Fermienergie an diesem Prozess teilnehmen. Über die Faltung der besetzten Zustände mit den unbesetzten Zuständen $\int d\varepsilon f(T, \varepsilon)(1 - f(T, \varepsilon)) = k_B T$ ist die Korringarelationsrate linear von der Temperatur T abhängig. Die Relaxationsrate α ist außerdem zum Quadrat der lokalen Zustandsdichte (LDOS) der Metallelektronen am Kernort des Adsorbates ($\text{LDOS}(\varepsilon_F, 0)$) proportional¹¹. Eine exakte Herleitung für die Relaxation eines Kernspins in einem Metall¹² liefert

$$\frac{1}{T_1} = \alpha = \frac{256\pi^3}{9} \mu_e^2 \left(\frac{\mu_N}{I} \right)^2 \cdot \text{LDOS}(\varepsilon_F, 0)^2 \cdot \frac{k_B T}{\hbar} \quad (3.17)$$

mit μ_N dem magnetischen Dipolmoment des Kernes und μ_e dem des Elektrons. Die Korringarelationsrate liefert eine lineare Temperaturabhängigkeit. Eine ausführliche Diskussion findet sich z.B. in [Ebinger et al. 1998].

3.2.4.2 T_1 -Relaxation durch Diffusion Die Diffusion der Adsorbate auf der Oberfläche erzeugt durch die unterschiedlichen Adsorptionsplätze fluktuierende Felder: Stufen–

¹¹Siehe [Mannstadt and Grawert 1995].

¹²Siehe [Abragam 1961], [Slichter 1996].

, Terrassenplatz, Adsorption an Verunreinigungen und Plätze mit und ohne Nachbaradsorbat haben eine jeweils andere elektronische Umgebung und somit einen geänderten elektrischen Feldgradienten bzw. ein geändertes lokales Magnetfeld. Für die Kernspinrelaxation ist, wie bereits erwähnt, die spektrale Dichte der Fluktuation bei der Kernresonanzfrequenz ausschlaggebend. Die spektrale Dichte eines Hüpfprozesses über die Oberfläche wird durch die Korrelationszeit τ_C des Adsorbates in einer Umgebung bestimmt, welche bei einem thermisch aktivierten Prozess durch

$$\tau_C = \tau_0 \exp \frac{E_{Diff}}{k_B T} \quad (3.18)$$

gegeben ist¹³. Nach dem Modell der "two dimensional diffusion" (TDD), siehe [Richards 1978], ist damit die Spektraldichtefunktion $J(\omega, T)$ durch

$$J(\omega, T) = \tau_C \ln \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_C^2} \right) \quad (3.19)$$

gegeben. Für $\alpha \sim (J(\omega_0, T) + 4J(2\omega_0, T))$ gibt es daher ein Maximum der Relaxationsrate bei $\omega_0 \tau_C \approx 1$. Für Lithium auf Ruthenium liegt dieses Diffusionsmaximum in der Relaxation bei $B_0 = 1000$ G bei ca. 400 K, also weit unterhalb der in diesem Experiment verwendeten Temperaturen. Bei ca. 1150K ist die T_1 -Relaxationszeit, wie in [Arnolds 1996] gezeigt, allein durch die Korringarelaxation gegeben, siehe Abb. 3.3.

3.2.4.3 Transversale Relaxation– T_2 Unter Einstrahlung von HF kann ein Kernspinensemble kohärent um die Achse des effektiven Magnetfeldes B_{eff} gedreht werden. Dadurch kann man die Magnetisierung in die zu B_0 senkrechte Ebene drehen. Die T_2 -Zeit beschreibt die charakteristische Zerfallskonstante der Magnetisierung in der zu B_0 senkrechten Ebene. Der Grund für die Abnahme der transversalen Magnetisierung sind zum einen fluktuierende Wechselwirkungen, die zur Relaxation führen, zum anderen die Dephasierung des Spinensembles, zum Beispiel durch unterschiedliche lokale Felder oder Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes. Wechselwirkungen, die zu lokal unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen der Kernspins um B_0 und somit zu einer Dephasierung des Ensembles führen, können wiederum statisch oder statistisch sein. Sind die Inhomogenitäten statisch, kann die Dephasierung durch ein geeignetes 'Spinecho-Experiment' wieder rückgängig gemacht werden¹⁴. Man unterscheidet deshalb zwischen T_2^* , der Zeit, in der ein Messsignal der transversalen Magnetisierung zerfällt, und T_2 , der Zeit, in der die

¹³Siehe [Kleine 1998],[Ebinger 1994],[Kirchner et al. 2001].

¹⁴Das Konzept des Spinechos reicht bis in die Anfangszeiten der NMR zurück; Siehe [Hahn 1950].

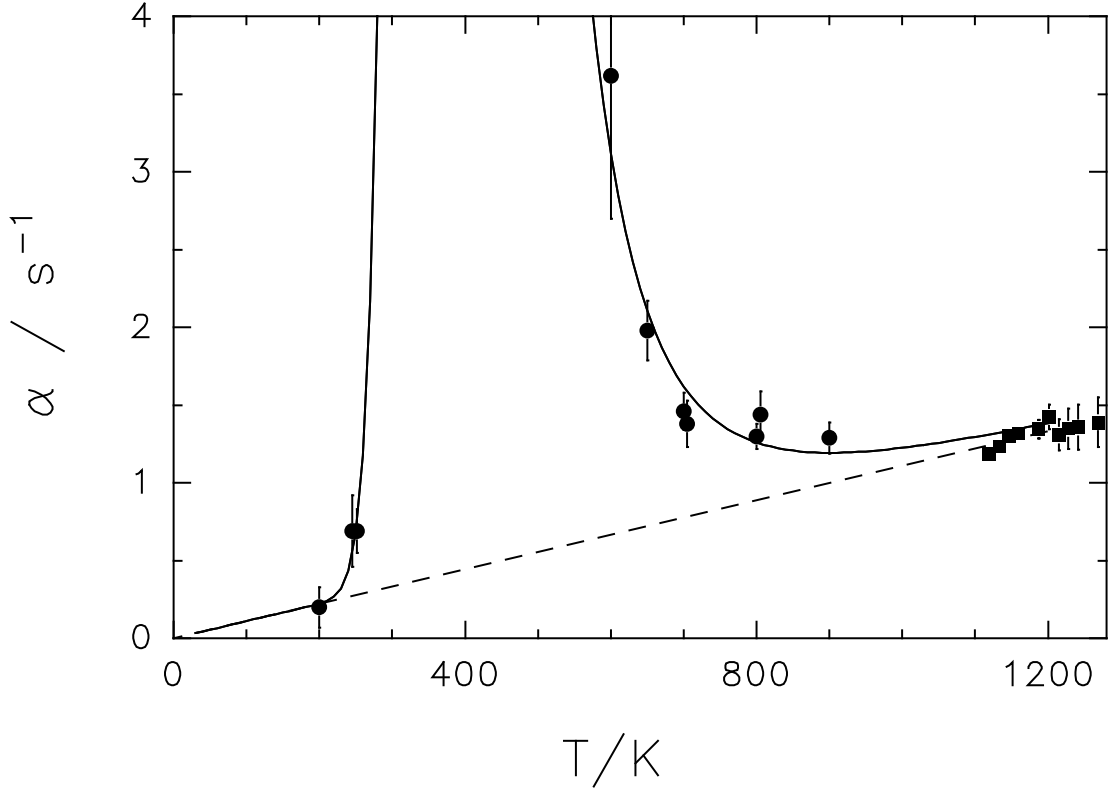


Abbildung 3.3: Temperaturabhängige Relaxationsrate $\alpha = 1/T_1$ für Li auf Ru als Funktion der Kristalltemperatur. Die gestrichelte Gerade berücksichtigt den Anteil der Korringarelaxation. Die durchgezogene Kurve berücksichtigt zusätzlich die Relaxation durch Diffusion. Die runden Datenpunkte sind bei einer Bedeckung von 0.02 ML gemessen worden [Ebinger 1994], die quadratischen Punkte bei 10^{-3} bis 10^{-6} ML [Arnolds 1996].

Magnetisierung irreversibel dephasiert wie zum Beispiel durch Diffusion auf der Oberfläche.

3.2.5 Diffusionsmessung durch Magnetisierungsmuster

Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, ist bei niedrigen Temperaturen die Diffusion aufgrund der durch die Hüpfdiffusion fluktuierenden Wechselwirkung messbar. Um Diffusion auch außerhalb dieses Temperaturfensters auf der Oberfläche zu messen, muss man einen anderen experimentellen Ansatz wählen und das NMR-Signal mit einer Ortsinformation versehen. Das geschieht entweder durch einen Gradienten im äußeren Magnetfeld, der zu einer ortsabhängigen Larmorfrequenz führt, oder durch einen Gradienten im B_1 -Feld

der eingestrahlten Hochfrequenz, der zu einer ortsabhängigen Phase der Drehung unter HF-Einstrahlung führt, siehe Abb. 3.4. Im gegebenen experimentellen Aufbau war die

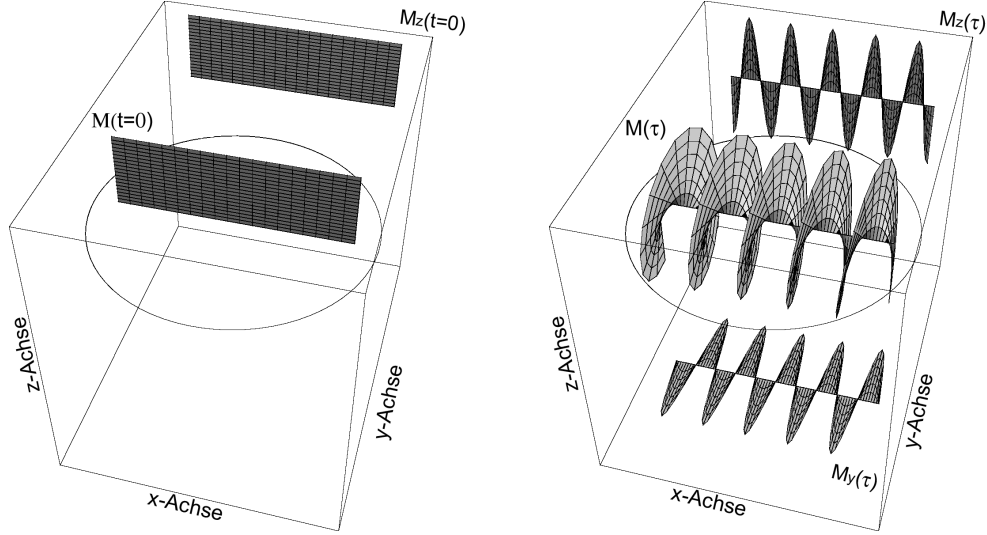


Abbildung 3.4: Links: Ausrichtung der Magnetisierung über der Oberfläche vor einem B_1 -Gradientenpuls. Die Magnetisierung hat nur eine M_z -Komponente und $M_x = M_y = 0$. Rechts: Nach einem B_1 -Gradientenpuls hat die Magnetisierung einen ortsabhängigen Drehwinkel $\Theta(x)$ in der yz-Ebene. Dargestellt ist die resultierende Helix der Magnetisierung um die x-Achse mit der Projektion in die xy- und xz-Ebene.

Realisierung eines Hochfrequenzgradienten einfacher und wurde durch den in Anhang B beschriebenen Aufbau umgesetzt.

Die Diffusionsmessung ist durch die zeitliche Entwicklung der Magnetisierungsmuster möglich. Mit einem ersten B_1 -Gradientenpuls erzeugt man ein Magnetisierungsmuster, das mit einem zweiten Puls dann wieder ausgelesen wird. Die Diffusion der Adsorbate auf der Oberfläche führt zu einem 'Versmieren' des Musters und somit zu einer Abnahme der Signalintensität nach dem Auslesepuls (siehe Abb. 3.5). Die messbare Diffusion ist von der Längenskala des Magnetisierungsmusters, also der erreichbaren B_1 -Gradientenfeldstärke und der Länge des Gradientenpulses abhängig. Es kann zwischen dem Präparations- und dem Auslesepuls eine Wartezeit eingefügt werden, um der Diffusion bei gegebenem B_1 -Magnetisierungsmuster mehr Zeit zu geben, das Muster verlaufen zu lassen und die Diffusion somit messbar zu machen. Die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung bei diesen Messungen wird im Folgenden erläutert.

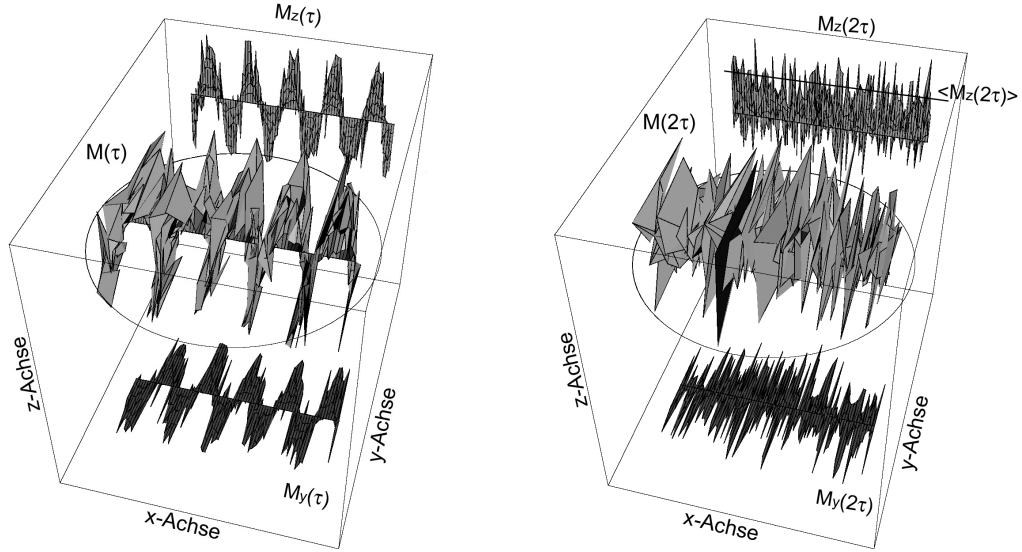


Abbildung 3.5: Links: Ausrichtung der Magnetisierung über der Oberfläche nach einem B_1 -Gradientenpuls mit einer Gauß'schen Diffusion entlang der x-Achse. Die Helix des Magnetisierungsmusters ist "verschmiert".

Rechts: Rekonstruktion des "verschmierten" Magnetisierungsmusters mit einem $-B_1$ -Gradientenpuls. Die Magnetisierung lässt sich nicht mehr völlig rekonstruieren, die z-Magnetisierung über der Oberfläche ist aufgrund der Diffusion reduziert.

3.2.5.1 B_1 -Gradient ohne Wartezeit Bei diesem Experiment wird sofort im Anschluss an den Präparationspuls für das Magnetisierungsmuster der Auslesepuls eingestrahlt. Die Diffusion ist dann durch das Zerlaufen des Magnetisierungsmusters in der Zeitentwicklung der Magnetisierung $\vec{M}(x, y, z, t)$ enthalten. Die analytische Beschreibung für ein Spin-1-System ist jedoch infolge des Einflusses der Quadrupolaren Wechselwirkung nicht gelungen. Daher soll zunächst die Zeitentwicklung für ein Spin-1/2-System betrachtet werden¹⁵. Das tatsächliche Verhalten des Spin-1-Systemes wird aus der numerischen Zeitentwicklung der Spindichte im Vergleich zur analytischen Lösung für das Spin-1/2-System gewonnen (siehe Anhang E). Da die Relaxation mit $T_1 \sim 0.8 \text{ s}$ und $T_2 \sim 0.08 \text{ s}$ im Vergleich zur Verweilzeit der Atome auf der Oberfläche lang ist, und T_1 - und die T_2 -Relaxation rein multiplikativ sind, werden sie im Folgenden bei der Herleitung der Gleichungen nicht berücksichtigt.

Sei $\Theta(x) = \gamma G_1(x) \tau_G$ der ortsabhängige Drehwinkel der Magnetisierung durch den ersten Gradientenpuls G_x der Länge τ_G . Dann ist die Magnetisierung nach dem Präparationspuls

¹⁵Siehe auch [Canet 1997] und [C. S. Johnson 1999].

durch

$$\vec{M}(\tau_G) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\Theta(x)) & \sin(\Theta(x)) \\ 0 & -\sin(\Theta(x)) & \cos(\Theta(x)) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

gegeben. Wird als Auslesepuls ein um 180° phasenverschobener HF-Puls eingestrahlt - also ein G_{-x} -Puls - wird die Magnetisierung wiederum einen ortsabhängigen Drehwinkel $-\theta = \gamma(G_{-x})\tau_G$ haben. Sei $\Theta' = -\Theta + \varphi$ eine durch die Bewegung/Diffusion des Adsorbates während der beiden Pulse entstandene zusätzlichen Drehung φ . Dann ist die Magnetisierung nach dem Auslesepuls durch

$$\vec{M}(2\tau_G) = M_0 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\Theta(x)) \cos(\Theta'(x)) + \cos(\Theta(x)) \sin(\Theta'(x)) \\ \cos(\Theta(x)) \cos(\Theta'(x)) - \sin(\Theta(x)) \sin(\Theta'(x)) \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

gegeben. Einsetzen von Θ' und eine Mittelung der Magnetisierung über die gesamte Oberfläche liefert

$$\langle \vec{M}(2\tau_G) \rangle = M_0 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \langle \sin(\varphi) \rangle \\ \langle \cos(\varphi) \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Im Trivialfall, in dem keine Diffusion auf der Oberfläche stattgefunden hat, ist $\varphi = 0$ und damit die Magnetisierung nach den zwei Pulsen wieder komplett durch M_z gegeben. Wenn aber eine Diffusion der Adsorbate und damit der Magnetisierung stattgefunden hat, ist φ der Winkel, der durch eine Verschiebung (Diffusion) des Adsorbates um die Strecke r während der Zeit τ_G durch einen Gradienten G_1 der Dauer τ_G entstanden ist. Damit ist

$$\langle \cos(\varphi) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\gamma G_1 r \tau_G) f(r) dr, \quad (3.23)$$

mit $f(r)$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion des Diffusionsprozesses. Geht man für die Tracer-Diffusion von einem Gauß'schen Diffusionsprozess aus, ist

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \tau_G}} \exp\left(\frac{-r^2}{4D\tau_G}\right)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D . Damit ist schließlich M_z durch

$$M_z(2\tau_G) = M_0 \cdot \exp(-\gamma^2 G_1^2 D \tau_G^3) \quad (3.24)$$

gegeben. Berücksichtigt man nun, dass hier ein Spin-1-System vorliegt, muss man die Oszillation zwischen der Polarisation erster und zweiter Stufe¹⁶ mit hinzunehmen. Berücksichtigt man außerdem noch die Relaxation der Magnetisierung mit T_1 und T_2 , so ist die

¹⁶Siehe Abb. 3.2 und Anhang E.

Magnetisierung schließlich durch

$$M_z(2\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_1}\right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)\right) \exp(-\gamma^2 G_x^2 D \tau^3) \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2}\tau\right) \quad (3.25)$$

gegeben. Wenn der B_1 -Magnetfeldgradient G_x groß genug ist, kann man für $\tau \ll T_{1,2}$ - also schon für Zeiten bei denen $\exp(-2\tau/T_1) \approx 1$ und auch $(1/2 + 1/2 \exp(-2\tau/T_2)) \approx 1$ - eine Abnahme des Signals messen, so dass man für die Magnetisierung eine

$$M_z(2\tau) \approx \exp(-\gamma^2 G_x^2 D \tau^3) \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2}\tau\right) \quad (3.26)$$

Abhängigkeit erwartet. In einer Messung sollte man daher eine charakteristische $M_z \sim \exp(-a\tau^3)$ Abhängigkeit sehen.

3.2.5.2 B_1 -Gradient mit Wartezeit Bei dieser Messung wird zwischen den beiden Hochfrequenzpulsen eine Wartezeit τ_w eingefügt. Während dieser Wartezeit kommt es zu einer Schwebung der Magnetisierung zwischen Polarisation erster und zweiter Stufe mit $3\omega_Q$. Wie die Simulation zeigt, kommt es dadurch zu einer zusätzlichen "Drehung" der zu B_0 senkrechten Magnetisierung mit den Winkel $\psi = (\tau_w 3\omega_Q)$. Damit ist die Magnetisierung $\langle M(2\tau_G + \tau_w) \rangle$ analog zu Gleichung 3.21 durch

$$\vec{M}(2\tau_G + \tau_w) = M_0 \cdot \begin{pmatrix} \sin(\Theta(x)) \sin(\Psi) \\ \sin(\Theta(x)) \cos(\Psi) \cos(\Theta'(x)) + \cos(\Theta(x)) \sin(\Theta'(x)) \\ \cos(\Theta(x)) \cos(\Theta'(x)) - \sin(\Theta(x)) \cos(\Psi) \sin(\Theta'(x)) \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

gegeben. Damit ergibt die Mittelung:

$$\langle \vec{M}(2\tau_G + \tau_w) \rangle = \frac{M_0}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \langle (1 + \cos(\Psi)) \sin(\varphi) \rangle \\ \langle (1 + \cos(\Psi)) \cos(\varphi) \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Nun faltet man wieder das Magnetisierungsmuster mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion des Diffusionsprozesses unter der Annahme, dass $\tau_G \ll \tau_w$, die Diffusion also nur während τ_w stattfindet. Wählt man außerdem τ_w so, dass $\cos(\Psi) = 1$ ist, gelangt man schliesslich zu

$$M_z(\tau_w + 2\tau_G) = M_0 \cdot \exp(-\gamma^2 G_x^2 \tau_G^2 D \tau_w) \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2}\tau_G\right). \quad (3.29)$$

Mit der T_1 - und T_2 -Relaxation und beachtet man außerdem den für $\tau_G \sim \tau_w$ notwendigen Korrekturfaktor¹⁷, erhält man für die Magnetisierung¹⁸

$$M_z(\tau_w + 2\tau_G) = M_0 \exp\left(\frac{-(\tau_w + 2\tau_G)}{T_1}\right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-(\tau_w + 2\tau_G)}{T_2}\right) \cos(3\omega_Q \tau_w)\right) \cdot \exp\left(-\gamma^2 G_x^2 \tau_G^2 D\left(\tau_w - \frac{\tau_G}{3}\right)\right) \cdot \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2} \tau_G\right). \quad (3.30)$$

Auch hier kann man M_z für $\tau_w \ll T_{1,2}$ zu

$$M_z(\tau_w + 2\tau_G) \approx M_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(3\omega_Q \tau_w)\right) \exp\left(-\gamma^2 G_x^2 \tau_G^2 D\left(\tau_w - \frac{\tau_G}{3}\right)\right) \cdot \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2} \tau_G\right) \quad (3.31)$$

vereinfachen. Durch die spezielle Wahl von τ_w und τ_G im Experiment kann man die Formel noch weiter vereinfachen:

$$M_z(\tau_w + 2\tau_G) \approx M_0 \exp\left(-\gamma^2 G_x^2 \tau_G^2 D\left(\tau_w - \frac{\tau_G}{3}\right)\right). \quad (3.32)$$

Man erhält so eine Abhängigkeit von $M_z \sim \exp(-a\tau_w)$.

3.3 Optischer Nachweis der Kernspinpolarisation

Im Experiment wird der Kernspin der ^6Li erst detektiert, nachdem die Adsorbate von der Oberfläche wieder desorbiert sind. Ein Teil der von der Oberfläche desorbierenden Atome desorbiert ionisch. Dieser ionische Anteil n_+ im Verhältnis zum atomaren n_0 wird durch die Langmuir-Saha Gleichung beschrieben:

$$\frac{n_+}{n_0} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Phi - I}{k_B T}\right). \quad (3.33)$$

Dabei ist Φ die Austrittsarbeit der Oberfläche und I die Ionisationsenergie des Desorbats. Daher werden zwei verschiedene Nachweise für die Kernspinpolarisation benutzt: laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), mit der man die P_z -Komponente des Kernspins der Atome messen kann, und Beamfoilspektroskopie, mit der die Kernspinpolarisation - sowohl P_z als auch die Polarisation senkrecht dazu - der ionisch desorbierenden ^6Li gemessen werden kann. Die Funktionsweise dieser Nachweise soll im folgenden erläutert werden.

¹⁷Siehe [Canet 1997].

¹⁸Siehe auch Anhang E.

3.3.1 Laserinduzierte Fluoreszenz–LIF

In einem Magnetfeld mit ca. 500 G wird ein Laser senkrecht zum Magnetfeld mit dem Atomstrahl gekreuzt. Der Laser, eine Laserdiode mit externer Kavität in einer Littrow-Anordnung von Sacher Lasertechnik, ist laut Spezifikation von 630 nm bis 677 nm durchstimmbar und hat eine garantierte modensprungfreie Durchstimmbarkeit von 4 GHz. Dieser Laser wurde in dieser Arbeit erstmals als Ersatz für den bis dahin benutzten Farbstofflaser eingesetzt. Mit diesem Laser werden D_1 -Übergänge der einzelnen Hyperfeinniveaus der Lithiumatome angeregt (siehe Anhang D) und senkrecht zum Laserstrahl die Fluoreszenz beobachtet. Aus der relativen Besetzung der Hyperfeinniveaus kann dann auf die Kernspinpolarisation geschlossen werden. In Abb. 3.6 ist ein Laserscan für einen unpolarisierten und einen auf $P_Z = -2/3$ polarisierten Atomstrahl zu sehen.

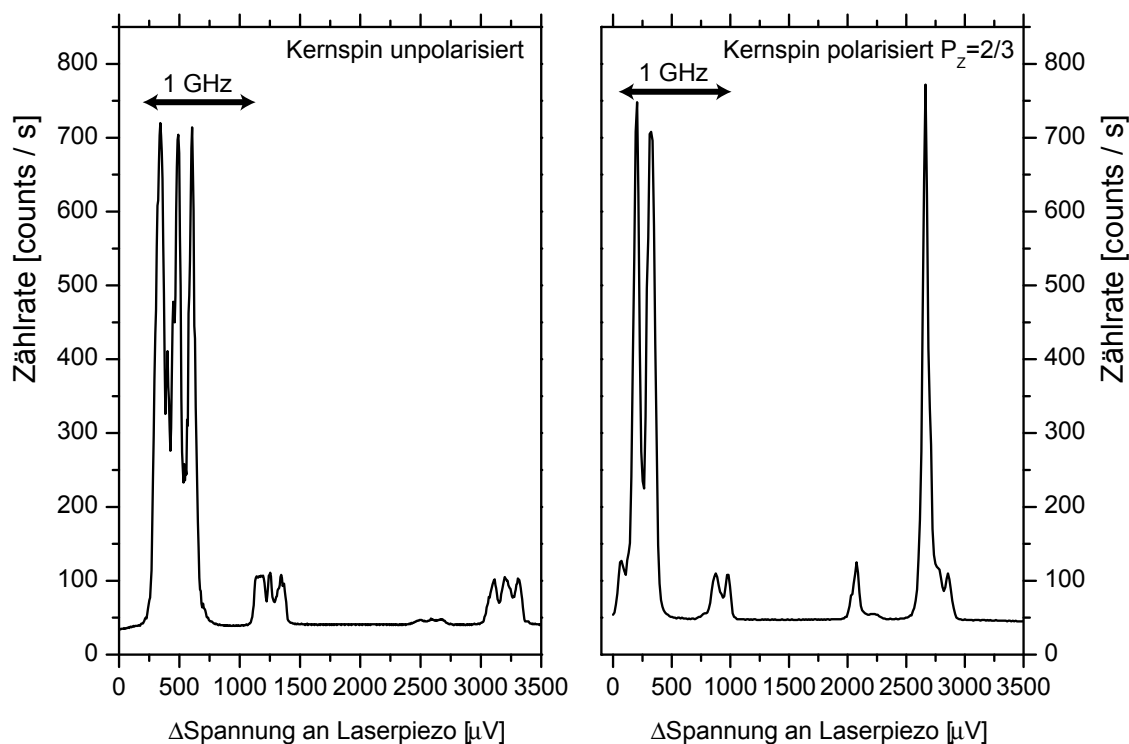


Abbildung 3.6: Beispiel einer LIF-Messung: Laserfrequenzscan an einem unpolarisierten und einem polarisierten Atomstrahl.

3.3.2 Beamfoilspektroskopie

Um den Kernspin des ionischen Anteils der desorbierenden Teilchen zu messen, wird eine Beamfoilspektroskopie angewandt. Die Oberfläche wird für die Elektronenstoß-Heizung auf +1150 V gelegt (siehe Anhang C). Dadurch werden außerdem die Ionen von der Oberfläche weg beschleunigt. Eine Ionenoptik fokussiert die Ionen zu einem Ionenstrahl, der mit 10kV beschleunigt und dann durch eine Kohlenstoffolie mit $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Flächendichte geschossen wird. Dort werden die Ionen neutralisiert, zu einem Teil in einem elektronisch angeregten Zustand. Das neue unpolarisierte Elektron bildet den Hüllenspin des Atoms, das sich damit in keinem Eigenzustand des gesamten Atoms (Hülle und Kern) mehr befindet. Über die Hyperfeinwechselwirkung kommt es zu einer Schwebung zwischen Kernspin und Hüllenspin. Die angeregten Atome gehen unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand über, welches entsprechend der Hüllenspinpolarisation des Atoms bezüglich der Magnetfeldachse zirkular polarisiert ist. Durch die selektive Detektion dieser zirkular polarisierten Photonen kann somit die Polarisation des Kernspins bestimmt werden. Aus der Zählrate der Beamfoilspektroskopie wird dazu der Asymmetrieeffekt der Photonen $\varepsilon = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_- + U}$ bestimmt. Dabei ist N_{\pm} die Zählrate der Polarisationsrichtungen σ_{\pm} und U die Untergrundzählrate durch Streulicht¹⁹. Der Zusammenhang zwischen Asymmetrieeffekt und Kernspinpolarisation der desorbierenden Ionen ist durch

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{P_z A_z}{1 + P_z A_z} \simeq P_z A_z \quad (3.34)$$

$$\varepsilon_{\perp} = P_{zz} A_{zz} \quad (3.35)$$

gegeben. Dabei ist $A_z = 0.196$ die Analysierstärke für die Emission in Spinrichtung und $A_{zz} = -0.007$ die Analysierstärke um das Alignment (die Polarisation zweiter Stufe) nachzuweisen. Daraus ergibt sich ein Maximaleffekt von $\varepsilon_{\parallel} = 13\%$ für eine Polarisation von $P_z = 2/3$. Die gemessenen Effekte liegen jedoch nur bei ca. 8%. Diese Diskrepanz rührt im Wesentlichen daher, dass der Nachweis nur einen Teil der emittierten Photonen erfasst (siehe [Böttger 1980] und [Kraft 1981]). Die Werte für die Analysierstärke sind in [Böttger et al. 1981] berechnet. Aufbau und Funktionsweise des Beamfoilmachweises sind bei [Kaack 1994], [Böttger 1980] und [Kraft 1981] beschrieben. In [Arnolds 1996, Voß 1999] ist die Nutzung des Beamfoilmachweises zur Messung der transversalen Polarisation beschrieben. Dabei wird statt ε_{\parallel} entlang der Magnetfeldrichtung zu betrachten ε_{\parallel} senkrecht zur Magnetfeldrichtung gemessen und damit P_x .

¹⁹Bei einer üblichen Zählrate von 200k/s ist die Untergrundzählrate $< 100/\text{s}$ und kann daher vernachlässigt werden.

4 Der experimentelle Aufbau

Die Apparatur ist in drei voneinander durch Ventile trennbare Teile gegliedert: die Atomstrahlquelle, die Analysekammer und den Ionennachweis/Beamfoilkammer. In diesem Kapitel sollen die einzelnen Bereiche erklärt werden.

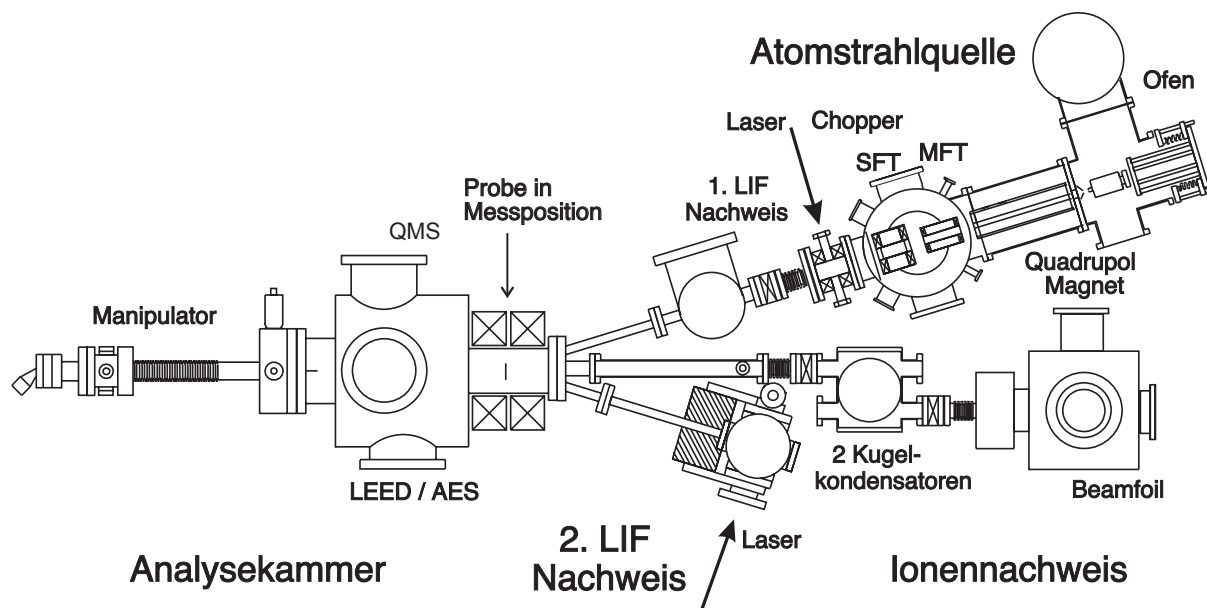


Abbildung 4.1: Zeichnung der Apparatur.

4.1 Die Atomstrahlquelle

Für das Experiment muss ein kernspinpolarisierter Lithiumatomstrahl erzeugt werden. Hierzu dient die Atomstrahlquelle. In einem Ofen wird Lithium auf 650°C geheizt, der dadurch entstehende Lithiumdampf kann durch eine 1mm große Düse entweichen. Der so gewonnene Atomstrahl durchläuft, durch Blenden geformt, in einer Stern-Gealach-Anordnung einen Quadrupolmagneten, wodurch die Atome mit positivem m_J fokussiert, mit negativem jedoch defokussiert und somit aussortiert werden. Der hüllenspinpolarierte Atomstrahl durchläuft einen adiabatischen HF-Übergang, den Mittelfeldübergang (MFT)¹, in dem innerhalb eines F-Multipletts die m_I -Niveaus umbesetzt werden können. Das Thermeschema von ^6Li und die Magnetfeldabhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung ist

¹Siehe [Dreves et al. 1983].

in Anhang D dargestellt. Das Breit-Rabi Diagramm (Abb.4.2) von ^6Li zeigt die Hyperfeinaufspaltung der Niveaus. Wird anstelle des MFT der Starkfeldübergang (SFT) benutzt, ist

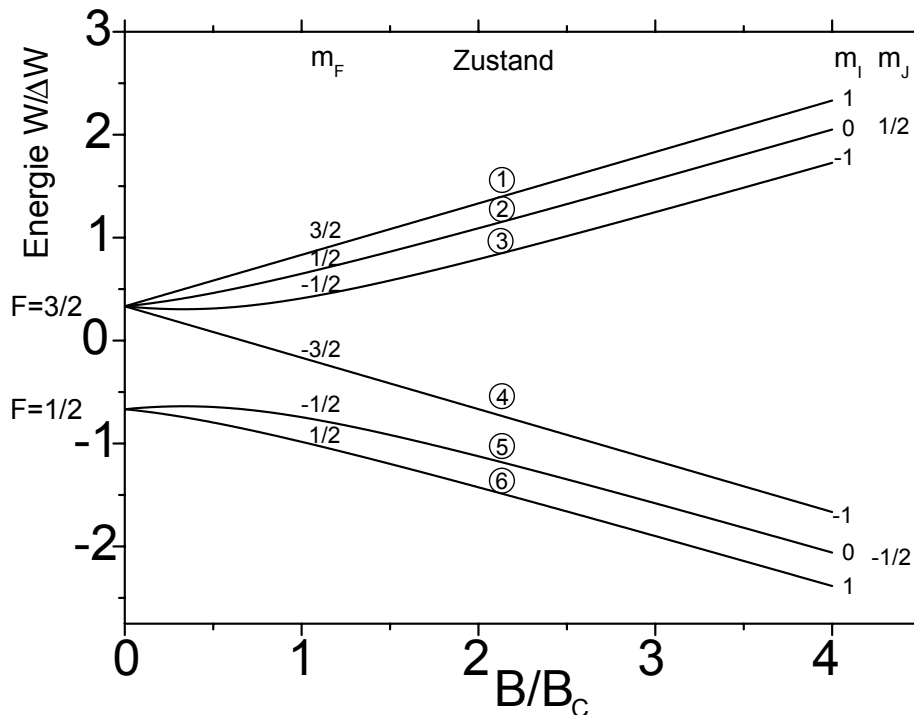


Abbildung 4.2: Breit-Rabi Diagramm für ^6Li mit der Hyperfeinaufspaltung ΔW in Einheiten des kritischen Magnetfeldes B_C . Um die weitere Beschreibung zu vereinfachen werden die Niveaus von oben nach unten durchnummeriert. Bei den durchgeführten Experimenten wurde der Mittelfeldübergang so betrieben, dass eine Umbesetzung von Zustand 1 nach 4 durchgeführt wurde, womit der Atomstrahl eine Polarisation von $P_z = 2/3$ und $P_{zz} = 0$ hatte.

eine Umbesetzung der Hyperfeinzustände² mit $\Delta m_F \neq 0$, also etwa eine Umbesetzung von Zustand 1 nach 5 möglich. Mittels eines Lasers kann hier die Polarisation des Atomstrahles durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) überprüft werden. Ein Atomstrahlchopper erlaubt es zudem den Strahl zu unterbrechen, und ermöglicht so sehr gut definierte Lithiumoberflächenbelegungen sowie definierte Startwerte für die Puls-NMR. Die Kammer mit den Hochfrequenzübergängen hat im Betrieb einen Basisdruck von 10^{-7} mbar. Durch eine differentielle Pumpstufe ist die Atomstrahlquelle von der UHV-Kammer getrennt, durch die der Atomstrahl die Oberflächen im NMR-Magneten beleuchtet.

²Siehe Abb.3.6 und Abb.4.2.

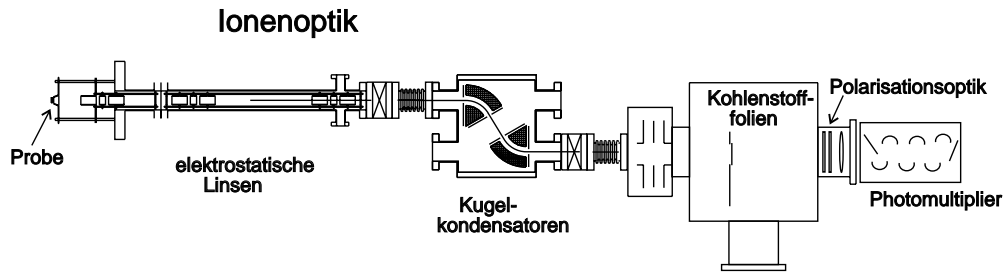


Abbildung 4.3: Skizze der Ionenoptik mit der Probe (Kristall) in Messposition vor der ersten elektrostatischen Linse, dem sogenannten Absauger. Das NMR-Magnetfeld ist senkrecht zur Oberflächenebene des Kristalls, also kollinear zum Ionenstrahl.

4.2 Der Ionennachweis

Die ionisch desorbierenden ^6Li werden zunächst durch die Hochspannung der Elektronenstoßheizung (siehe Anhang C) beschleunigt, bevor sie eine Ionenoptik durchlaufen, die sie zu einem Ionenstrahl fokussiert. Dieser Ionenstrahl wird durch zwei 30° Kugelkondensatoren ablenkt, mit 10kV beschleunigt und schließlich durch eine $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Kohlenstoffolie geschossen. Die Kugelkondensatoren sorgen dafür, dass der Photomultiplier nicht die glühende Oberfläche sieht und daher die Empfindlichkeit zur Einzelphotonenspektroskopie besitzen kann. Die von einem Teil der neutralisierten Lithium ausgesandten zirkulärpolarisierten Photonen werden durch eine drehbare $\lambda/4$ -Platte und einen daran anschließenden Linearpolarisator mit einem Photomultiplier polarisationsselektiv nachgewiesen. Wird dieser Nachweis wie in Abb. 4.3 eingesetzt, so dass die Photonen, die in Magnetfeldrichtung abgestrahlt werden, gemessen werden, ist über den Asymmetrieeffekt die P_z -Polarisation der Kerne messbar. Misst man hingegen die Photonen senkrecht zur Magnetfeldrichtung, wird der Asymmetrieeffekt der transversalen Polarisation der Kerne, also P_x , gemessen.

Schattet man die Oberfläche von der Quelle mit dem Atomstrahlchopper während der Messung ab, kann aus der Zählrate des Photomultipliers auch die Verweilzeit der Ionen auf der Oberfläche bestimmt werden. Ein typisches Messsignal einer Messung der P_z -Polarisation ist in Abbildung 4.4 und das einer Messung der P_x -Polarisation in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Beamfoilkammer selber befindet sich nur in einem Hochvakuum mit einem Basisdruck von 10^{-7} mbar, die Kammer der Kugelkondensatoren dient daher als differentielle Pumpstufe zum Ultrahochvakuum der Analysekommer.

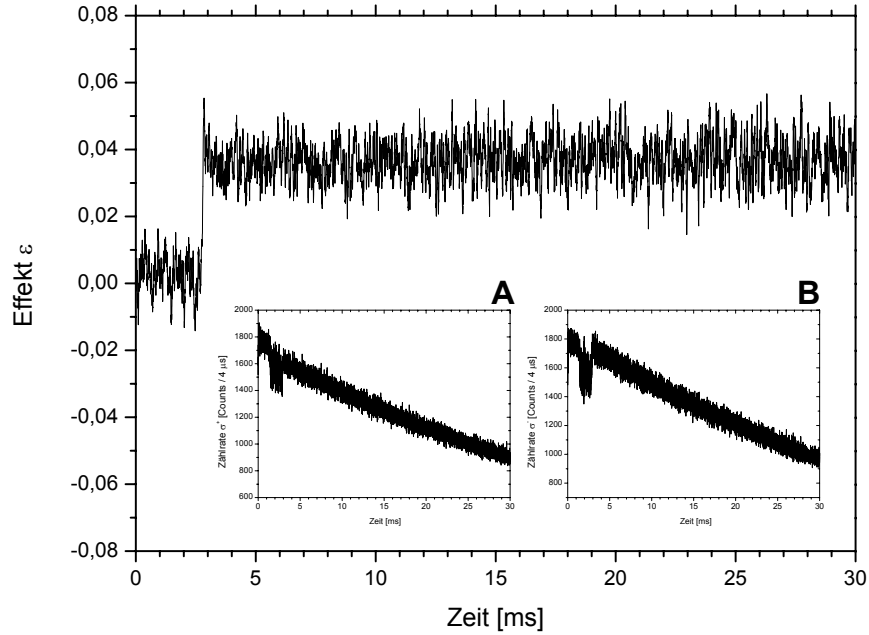


Abbildung 4.4: Typisches Messsignal der Rekonstruktion des Asymmetrieeffektes ε und damit der P_z -Polarisation durch einen Gradientenpuls. Start der Messung ist nach einem ersten Gradientenpuls, der ein Magnetisierungsmuster auf der Oberfläche erzeugt, weshalb über die Oberfläche gemittelt keine P_z -Polarisation mehr vorhanden ist. Nach einer Wartezeit wird ein Gradientenpuls zur Refokussierung der P_z -Polarisation eingestrahlt. Danach zerfällt die Polarisation mit T_1 , bleibt also auf der experimentellen Zeitskala praktisch konstant. In A und B sind die Zählraten für σ^+ und σ^- polarisierte Photonen dargestellt, aus denen der Effekt gebildet wird. Es ist auch zu sehen, dass während der Einstrahlung der B_1 -Gradientenpulse das Signal durch Einstreuung in den Photomultiplier oder auch die Datenaufnahme stärker verrauscht ist.

4.3 Die Analysekommer

Die Analysekommer hält ein Ultra-Hochvakuum (UHV) mit einem Basisdruck $< 2 \cdot 10^{-11}$ mbar. Mit dem Kristall in Messposition und auf Messtemperatur bei ca. 1150K liegt der Kammerdruck immer noch bei ca $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. An der Kammer befinden sich für die Oberflächenanalyse und Reinigung ein Quadrupolmassenspektrometer, ein Leed-Auger-Spektrometer, eine Argon-Sputter-Kanone, eine Goldverdampferquelle sowie ein ausheizbares Gaseinlasssystem.

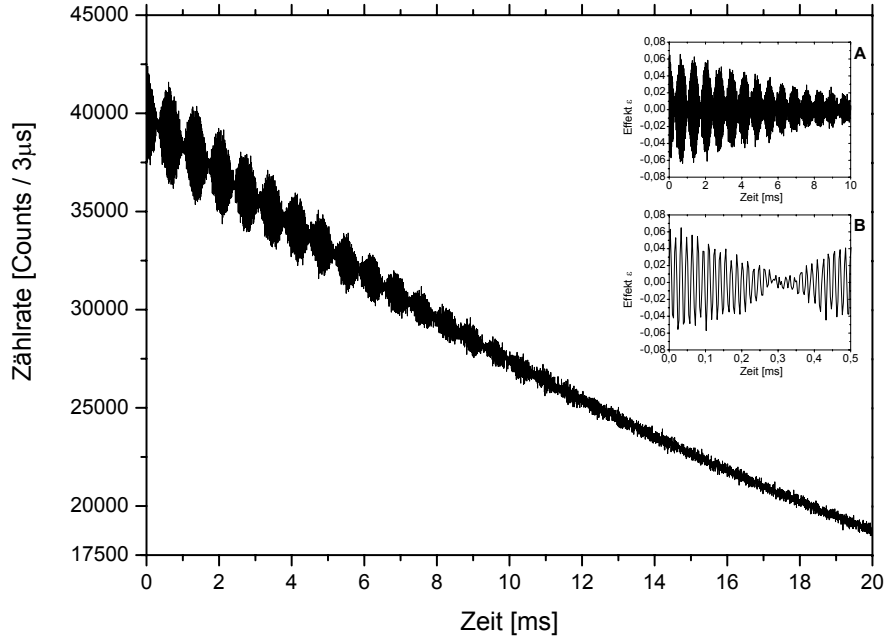


Abbildung 4.5: Typisches Messsignal der P_X -Polarisation. Start der Messung ist nach einem HF-Puls, der die Polarisation in die xy -Ebene dreht, wodurch sie nach diesem Puls mit ω_0 um die Richtung des Magnetfeldes präzidiert. Die Zählrate einer Polarisationsrichtung (etwa σ^+) nimmt mit der Verweilzeit der Ionen auf der Oberfläche ab. Auf das mit der Verweilzeit der Ionen auf der Oberfläche sinkende Signal ist das NMR-Signal aufmoduliert. In A ist der Effekt in den ersten 10 ms um die Verweilzeit bereinigt dargestellt, in B das Gleiche in den ersten 0.5 ms. Man sieht deutlich die Schwebung des Zeitsignales aufgrund der Quadrupolaufspaltung der ^6Li -NMR-Linie. Die Fouriertransformation des Zeitsignales ist in Abb. 4.6 dargestellt.

4.3.1 Temperaturmessung

Die Temperatur der Oberfläche wird mit einem an die Rückseite des Kristalls angepunkteten Typ-C Wolfram/Wolfram-Rhenium Thermoelement gemessen, welches durch die Lage des Monolagenpeaks eines Gold-desorptionsspektrums von der sauberen Oberfläche kalibriert wurde³. Die Oberfläche wird durch eine Elektronenstoßheizung geheizt (siehe Anhang C) wodurch Heizraten von ≈ 20 K/s erreicht werden. Die Oberfläche befindet sich dabei auf +1150 V Hochspannung, durch die die von einer geheizten Wolfram-Thorium-Glühelektrode emittierten Elektronen auf die Rückseite der Oberfläche beschleunigt werden. Die Heizung der Glühelektrode wurde auf Hochfrequenz mit 7.2 MHz umgestellt, wodurch man verhindert, dass die Kerne auf der Oberfläche mit dem Magnetfeldgradienten, der durch die stromdurchflossene Glühelektrode erzeugt wird, wechselwirken können,

³Als Referenz wurden die Spektren aus [Niemansverdriet et al. 1987] verwandt.

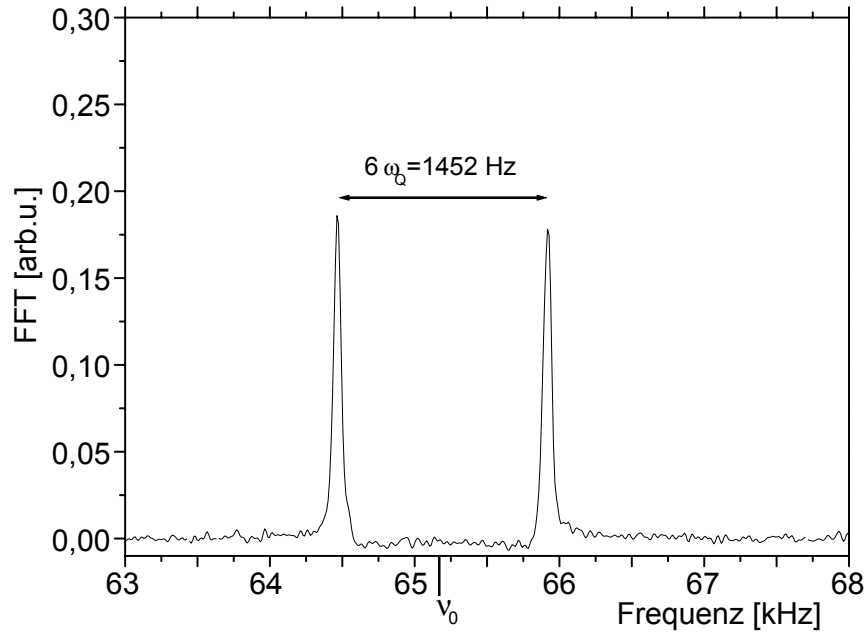


Abbildung 4.6: FFT des Zeitsignales des Effektes aus Abb. 4.5. Die ^6Li -NMR-Linien zeigen die beiden Übergangsfrequenzen für die Niveaus $m_I = 1 \rightarrow m_I = 0$ und $m_I = 0 \rightarrow m_I = -1$. Der Linienabstand ist $6\omega_Q$, die Mittenfrequenz die Larmorfrequenz ω_0 .

da die Spins durch die hohe Frequenz des Stromes in der Glühelektrode⁴ nur mit dem mittleren Magnetfeld des Heizstromes wechselwirken.

4.3.2 NMR-HF-Spule

Für diese Arbeit wurde eine neue NMR-Hochfrequenzspule eingebaut, die es ermöglicht, größere B_1 -Feldstärken als früher zu erlangen. In einer quasi Helmholtzanordnung erzeugt die Spule ein homogenes Hochfrequenzfeld für Puls-NMR-Experimente wie z.B. Spinecho. Durch einen anti-Helmholz-Betrieb kann ein ortsabhängiges Hochfrequenzfeld und damit ein linearer B_1 -Gradient erzeugt werden⁵. Diese neuen Spulen ermöglichen durch ihren Gradientenbetrieb die Erzeugung von Magnetisierungsmustern und damit die Diffusionsmessung.

⁴Die Frequenz des Heizstromes ist so gewählt, dass sie ungefähr einen Faktor Zehn höher ist als die Larmorfrequenz der Kerne.

⁵Die Charakterisierung der Spule findet sich in Anhang B.

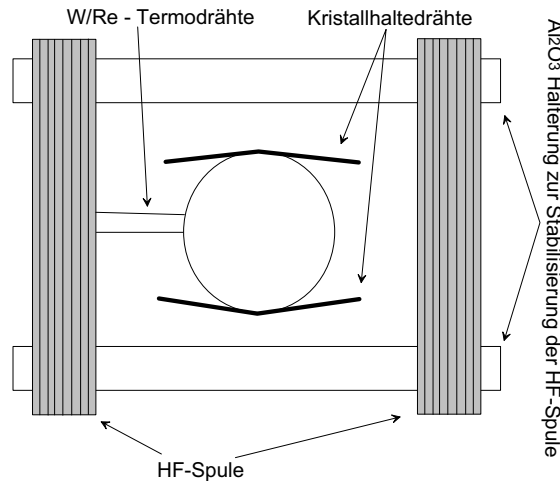


Abbildung 4.7: Skizze der Oberflächenhalterung in Aufsicht.

4.3.3 NMR-Magnetfeldspule

Das für die NMR-Messungen notwendige B_0 -Magnetfeld wird durch zwei mit Wasser gekühlte, ausheizbare Aluminiumband Spulen erzeugt. Sie sind so ausgelegt, dass sie mit der Kammer ausgeheizt werden können und erzeugen bei maximal 100 A ein Magnetfeld von 1000 G. Bei typischen Messungen mit 100 G liegt die räumliche Inhomogenität⁶ im Bereich der Oberfläche bei 0.04 G/cm.

4.3.4 Oberflächenpräparation

An der Kammer steht ein kombiniertes LEED/Auger - Spektrometer zur Verfügung. Die typischen Volumenverunreinigungen von Ruthenium, nämlich Kohlenstoff und Schwefel, liegen nach jahrelangen Reinigungsprozessen unterhalb der Nachweisgrenze dieses Spektrometers. Die im Experiment auftretenden Verunreinigungen der Oberfläche entstehen durch Sauerstoff und Kohlenstoff, die hauptsächlich aus dem Atomstrahl kommen. Die Sauerstoffverunreinigungen sind leicht durch Erhitzen der Oberfläche auf 1650 K zu beseitigen. Während einer Messung geschieht dies alle 30 Sekunden. Die Beseitigung der Kohlenstoffverunreinigungen wurde mit den in [Arnolds 1996] und [Voß 1999] erprobten Methoden zur Oberflächenpräparation durchgeführt. Die Sauberkeit der Oberfläche bezüglich Koh-

⁶Siehe hierzu auch [Voß 1999].

lenstoffverunreinigungen wird dabei mit Oxidationsspektren nachgewiesen. Dafür wird der Kristall mit 30 Langmuir Sauerstoff belegt und anschließend mit dem Massenspektrometer ein CO-Thermisches Desorptionsspektrum (CO-TDS) aufgenommen. In [Voß 1999] wurde gezeigt, dass die Oberfläche sauber ist, wenn im Spektrum keine CO-Desorption mehr sichtbar ist. Es wurde außerdem gezeigt, dass zuletzt eine Desorption bei hoher Temperatur (ca. 1400 K) verschwindet. In Abbildung 4.8 ist eine solche Serie von CO-TDS Spektren nach einem Stromausfall - also bei zunächst sehr stark verdreckter Oberfläche - zu sehen. Typischer Weise ist nach 24 Stunden Messzeit noch keine hochtemperatur

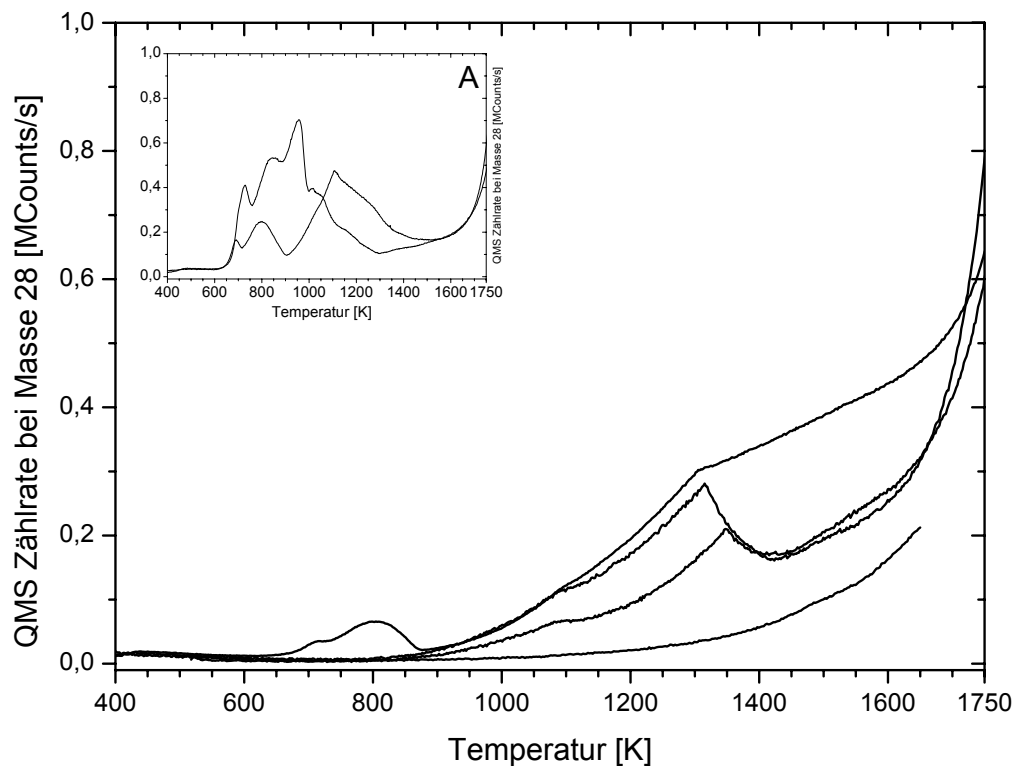


Abbildung 4.8: Aufeinander folgende CO-TDS Reinigungsspektren der Oberfläche. In Inlay A sind die ersten beiden Spektren dargestellt. Die Oberfläche wurde dabei jeweils mit 30 L O_2 bei einer Kristalltemperatur ≤ 500 K belegt. Nach dem 2. Spektrum wurde die Oberfläche 30 min in $1 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 -Atmosphäre bei 1650K gereinigt. In den darauf folgenden Spektren ist die Desorption bei hoher Temperatur und deren Abnahme gut zu sehen. Das letzte Spektrum zeigt eine nach diesem Kriterium saubere Oberfläche.

CO-Desorption zu sehen. Die empfindlichste Messung der Sauberkeit der Oberfläche besteht in einer Messung des elektrischen Feldgradienten auf der Oberfläche. Eine saubere Oberfläche zeigt eine Aufspaltung der 6Li -NMR-Linien von ~ 1500 Hz, die bei Verunreinigungen sinkt. Daher kann über die Aufspaltung der NMR-Linien von 6Li während der

laufenden NMR-Experimente der Zustand der Oberfläche kontrolliert werden.

4.3.4.1 Lithiumbedeckung Der Atomstrahl erzeugt eine Monolage Lithium auf der Oberfläche in 150 Sekunden, wie ^6Li -TPD Messungen zeigen⁷. Während der Puls-NMR-Messungen bei 1150K wird die Oberfläche typischer Weise 150 ms lang belegt, also mit 10^{-3} ML. Die Bedeckung, die sich dann aus dem Gleichgewicht von Belegungsrate und Desorptionsrate einstellt ist daher

$$\Theta = \frac{1 \text{ ML}}{150 \text{ s}} 45 \text{ ms} = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ ML}. \quad (4.1)$$

Die Bedeckung ist so niedrig, dass die Lithium–Lithium–Wechselwirkung in den Messungen und der Analyse nicht berücksichtigt werden braucht.

⁷Siehe z.B. Abb. 6.7.

5 Experimente mit gepulster Hochfrequenz – Diffusionsmessungen

Für die in Kapitel 3 vorgestellten Diffusionsmessungen durch die Zeitentwicklung von Magnetisierungsmustern ist die Kenntnis der T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten der ^6Li isotope auf der heißen Ru(001)-Oberfläche eine Voraussetzung. Die T_1 -Zeit¹ für ^6Li ist mit 710 ± 15 ms deutlich länger als die typische Verweilzeit der Sonden auf der Oberfläche, die in den Experimenten bei den gegebenen Temperaturen $T > 1100\text{K}$ kleiner als 300 ms war (siehe Abbildung 5.1). Die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 wurde mit der veränderten

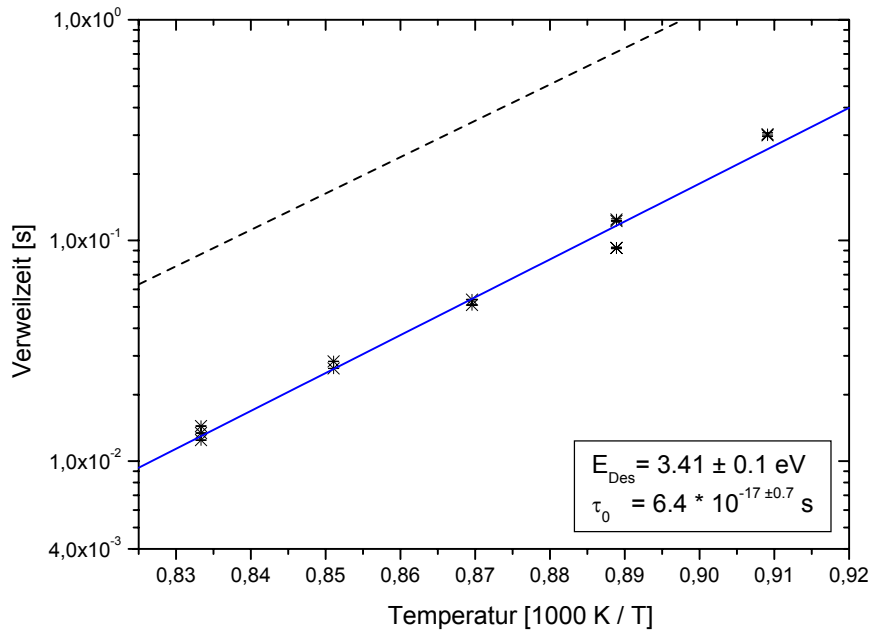


Abbildung 5.1: Die Verweilzeitmessung von ^6Li auf Ru(0001) ergibt mit der neuen Temperaturmessung eine Desorptionsenergie von 3.41 eV. Diese ist damit etwas größer als die in früheren Veröffentlichungen mit 3.27 eV angegebene ([Arnolds 1996]). Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus [Arnolds 1996] gestrichelt eingetragen.

Oberflächenhalterung nach der Umstellung der Elektronenstoßheizung auf HF-Heizung des Glühwendels neu gemessen. Bei allen Messungen wurde die Sauberkeit der Oberfläche mittels Sauerstoffbelegung und anschließenden CO-TD Spektren nach der Messung überprüft und die Oberfläche während der Messung alle 30 s auf 1650 K aufgeheizt, um Verunreinigungen durch den Atomstrahl vorzubeugen. Die Lithiumbedeckung während der Experimente lag - je nach Temperatur - zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ ML bei 1100 K und $8 \cdot 10^{-5}$ ML

¹Für Messungen der T_1 -Zeit siehe [Voß 1999] und [Arnolds 1996].

bei 1200 K; Sie war daher niedrig genug um die Wechselwirkung zwischen den Lithiumatomen auszuschließen.

5.1 T_2 -Spinechoexperimente

Bei T_2 -Spinechoexperimenten wird die Magnetisierung des Kernspinensembles mit einem 90°_x Hochfrequenzpuls zunächst in die xy-Ebene geklappt, in der die Spins dann entsprechend den Wechselwirkungen mit ihrer lokalen Umgebung dephasieren. Im Experiment sieht man also die T_2^* -Zeit. Um die wirkliche T_2 -Zeit zu messen, versucht man die Dephasierung des Ensembles in einem so genannten Spinecho wieder rückgängig zu machen. Aus der Amplitude des Echosignals bei unterschiedlichen Echozeiten bestimmt man T_2 . Ist die Dephasierung des Ensembles aufgrund statischer dipolarer Inhomogenitäten entstanden, kann das Ensemble mit einer $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y - \tau$ Pulsfolge zum Zeitpunkt 2τ refokussiert werden. Das refokussierte Signal (Echosignal) nimmt in diesem Fall mit

$$M(2\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \quad (5.1)$$

ab. Die Pulsfolge ist in Abb. 5.2 dargestellt. In [Voß 1999] wurden Messungen vorge-

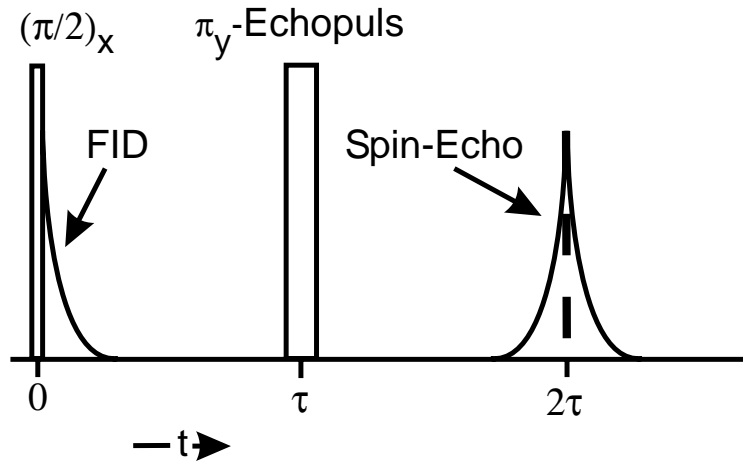


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Pulsfolge eines dipolaren Spinechoexperiments und des FID's.

stellt, die eine von den Momenten der Kernspins der ^6Li - und ^7Li -Isotope unabhängige T_2 -Relaxationszeit von 15 ± 5 ms aufwiesen. Wie in [Voß 1999] beschrieben, steht dieses Ergebnis im Widerspruch zu den theoretischen Relaxationsmodellen, die im "weak colli-

sion limit² eine Abhängigkeit der Relaxationszeiten von den Momenten vorhersagen. Es wurde gezeigt, dass sich die Ergebnisse durch ein um $\Delta B = 0.09$ G fluktuierendes Magnetfeld mit einer Korrelationszeit von $\tau_C = 4$ ms beschreiben ließen. Wie in [Voß 1999] dargelegt, konnten apparativ bedingte Ursachen für diese Magnetfeldschwankungen weitgehend ausgeschlossen werden. Als eine der wenigen noch möglichen apparativen Ursachen wurden Störungen durch den Strom der Heizung des Glühwendels der Elektronenstoßheizung identifiziert. Die alte Regelung der Oberflächentemperatur könnte dabei einen kleinen oszillatorischen Stromanteil durch das Glühwendel verursacht haben, der je nach Temperatur der Oberfläche und Zustand des Glühwendels verschieden ausfiel und so zu den Magnetfeldschwankungen an der Oberfläche führte. Daher wurde beschlossen die Heizung des Glühwendels im Rahmen dieser Arbeit auf hochfrequenten Wechselstrom umzustellen³, so dass $\omega_{\text{Heizstrom}} \gg \omega_0(^6\text{Li})$ ist. Damit ist die spektrale Dichte der Wechselwirkung $J_{\text{Heizstrom}}(\omega_0) = J_{\text{Heizstrom}}(2\omega_0) = J_{\text{Heizstrom}}(0) = 0$, wodurch $1/T_2$, wegen $1/T_2 \sim a J(\omega_0) + b J(2\omega_0) + c J(0)$, nicht mehr von Fluktuationen im Heizstrom abhängig ist.

Nach der Umstellung der Heizung auf Hochfrequenz ergibt sich für ^6Li nun folgende T_2 -Zeit (siehe Abb. 5.3):

T_2 -Zeit aus [Voß 1999]	T_2 -Zeit in dieser Arbeit
15 ± 5 ms	81 ± 8 ms

Die bisher gemessenen T_2 -Zeiten waren also durch die Wechselwirkung mit der Heizung der Oberfläche bestimmt. Da in dieser Arbeit nur mit ^6Li gemessen wurde, kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, wie sich die T_2 -Relaxationszeit für ^7Li nach dem Umbau der Heizung verändert hat. Daher kann an dieser Stelle die von den Momenten unabhängige T_2 -Zeit weder bestätigt noch widerlegt werden.

²Im weak collision limit sind viele Wechselwirkungskontakte zwischen einem Kern und einer Störung notwendig, um zur Relaxation zu führen.

³Die Umstellung erwies sich als zu aufwendig, als dass sie noch im Rahmen von [Voß 1999] hätte durchgeführt werden können. Siehe Anhang C.

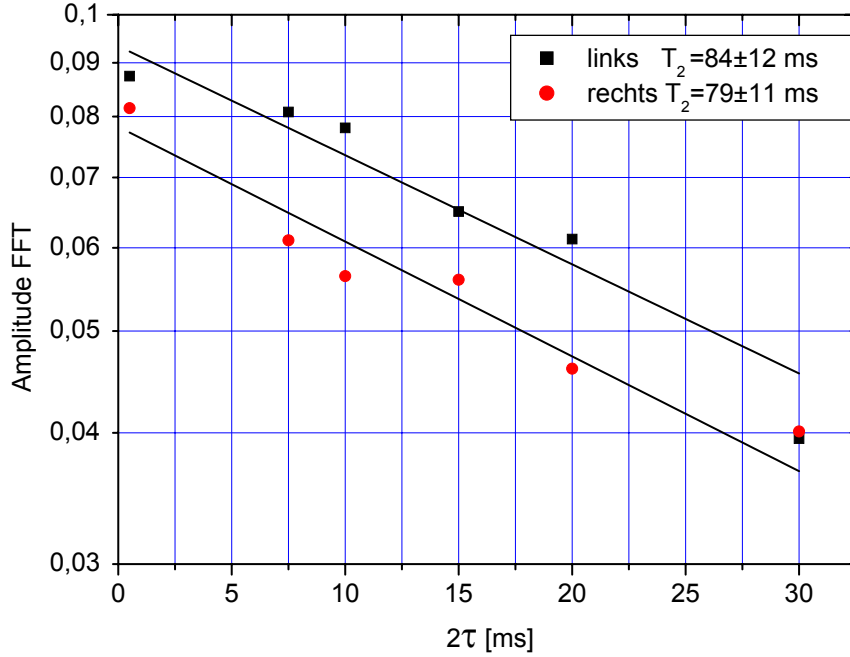


Abbildung 5.3: Dipolares Spinechoexperiment zur Bestimmung der T_2 -Zeit. Die Amplitude des Realteils der FFT des Zeitsignals ist für die rechte und die linke Linie (siehe Abb. 4.6) getrennt aufgetragen.

5.2 B_1 -Gradientenpulsexperimente–Diffusionsmessungen

Mit der Kenntnis der T_1 - und T_2 -Zeiten für ^6Li können nun Diffusionsmessungen durchgeführt werden. Dazu wurden die neuen NMR-Spulen auf Gradientenbetrieb umgeschaltet. Im Gradientenbetrieb können die Spulen mit dem 500W ENI-HF-Verstärker einen maximalen B_1 -Gradienten von $G_x = (9.49 \pm 0.04) \text{ G/cm}$ erzeugen, wie in Anhang B erläutert. In den Abb. 5.4 sind P_z -Messungen mit $G_x - G_{-x}$ -Gradientenpulsen dargestellt, die das Messprinzip und die Datenaufnahme darstellen. Der gemessene Effekt des polarisierten Atomstrahls ist ca. 8%, wie man während der ersten Millisekunde in Abb. 5.4 sieht. Durch den ersten Gradientenpuls wird ein Polarisationsmuster auf der Oberfläche erzeugt, wodurch die Magnetisierung auf der Oberfläche im Mittel Null ist. Ein zweiter Gradientenpuls mit umgekehrtem Vorzeichen rekonstruiert die Magnetisierung wieder ungefähr auf den Ausgangswert. Beendet man den zweiten Gradientenpuls zum Zeitpunkt der maximalen Rekonstruktion, kann der Effekt aus dem ganzen restlichen Signal gebildet werden. Da der Effekt während der Messzeit ohne HF-Einwirkung konstant bleibt, hat man eine sehr gute Zählratenstatistik.

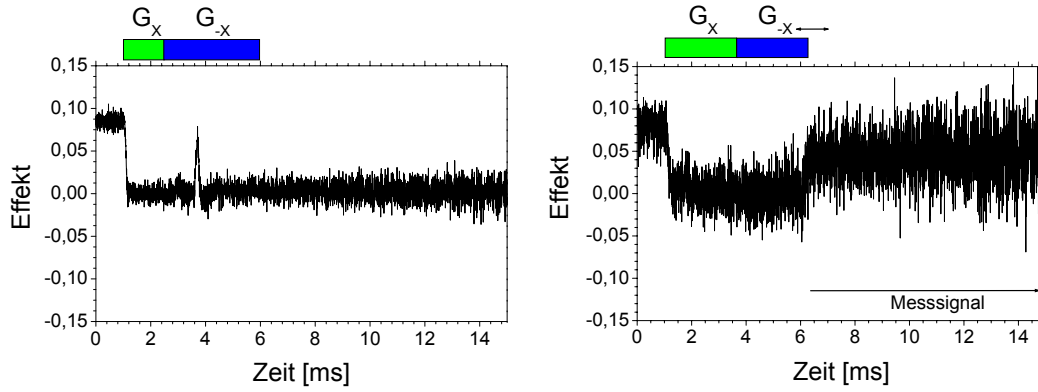


Abbildung 5.4: Links: Zeitliche Entwicklung der Magnetisierung: Nach 1 ms Wartezeit wurde ein 1.33 ms B_1 -Gradientenpuls (G_x) und anschließend ein 2 ms ($-B_1$)-Gradientenpuls (G_{-x}) eingestrahlt.

Rechts: Zeitliche Entwicklung der Magnetisierung: Nach 1 ms Wartezeit wurde ein 2.66 ms G_x -Puls und anschließend ein 2.66 ms G_{-x} -Puls eingestrahlt.

5.3 B_1 -Gradientenmessung ohne Wartezeit

Die Messung der Diffusion nach Gleichung 3.25 sollte die sehr charakteristische $\exp(-a \tau^3)$ Abhängigkeit zeigen. Deshalb wurde zunächst diese Messung durchgeführt, wobei die Länge der G_{-x} -Pulse auf maximale Rekonstruktion optimiert wurde⁴ (siehe Abb. 5.5). Bei dieser Messung ist jedoch keine klare $\exp(-a \tau^3)$ Abhängigkeit zu sehen, sondern bestenfalls eine $\exp(-\alpha\tau) \exp(-\delta\tau^3)$ Abhängigkeit. Diese zusätzliche Relaxation des Signals unter Hochfrequenzeinstrahlung hängt nicht von der T_2 -Zeit ab. Sie kann nicht durch die B_1 -Inhomogenität der Spulen erklärt werden, wie es für Abb. 3.2 der Fall ist. Das Experiment refokussiert ja gerade ein Ensemble in einem B_1 -Gradienten. Die zusätzliche Relaxation könnte durch eine quadrupolare Inhomogenität hervorgerufen

⁴Es ist für diese Pulsfolge wie auch für die Pulsfolge mit Wartezeit wichtig, dass das Strom-Zeitintegral der beiden HF-Pulse möglichst gleich ist, da man sonst einen Phasenfehler bei der Rekonstruktion der Magnetisierung erhält, der eine größere Diffusion vortäuscht als tatsächlich da ist. Bei einem Gradienten von ca. 10 G/cm und 10 ms langen Pulsen ist die akkumulierte Phase über die Oberfläche: $\gamma(^6\text{Li}) \cdot 10 \text{ G/cm} \cdot 10 \text{ ms} \cdot 1 \text{ cm} \approx 394$. Möchte man den Fehler der akkumulierten Phase kleiner als $\pi/4$ haben, müssen sich die Pulse im Integral von Gradientenstärke und Gradientendauer auf 10^{-3} gleichen. Simulationen haben gezeigt, dass ein Amplitudenunterschied der HF-Pulse von einigen Prozent durch eine Variation in der Länge der Pulse kompensiert werden kann. Bei typischerweise Millisekunden langen Pulsen muss ein Phasenfehler durch Amplitudenunterschiede durch Längenänderungen im Mikrosekunden-Bereich korrigiert werden. Die Länge des zweiten Pulses wurde im Experiment auf maximale Rekonstruktion optimiert, was in der Regel eine Verlängerung des zweiten Pulses um 40 μs bedeutete.

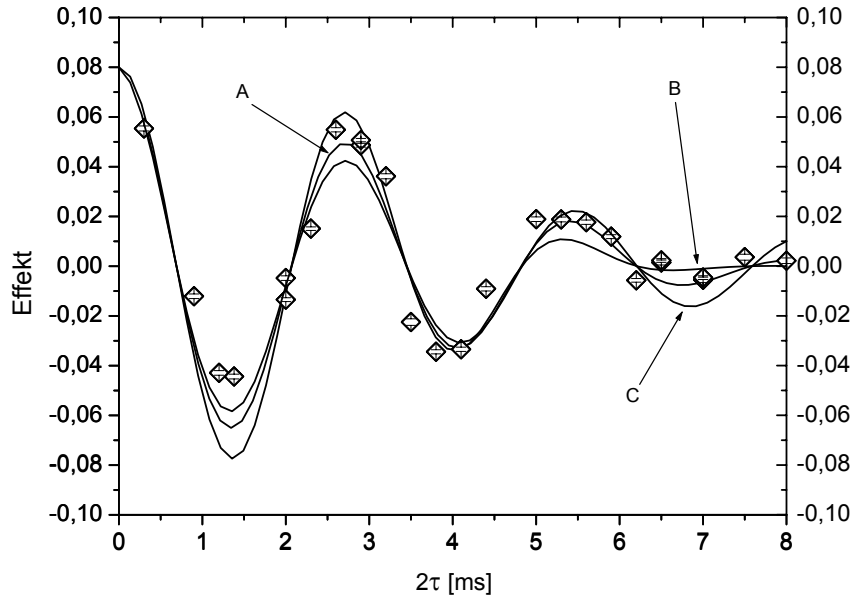


Abbildung 5.5: *Magnetisierung nach einem B_1 -Gradientenpuls der Länge τ bei 9.49 G/cm mit anschließendem $(-B_1)$ -Gradientenpuls mit einer auf maximale Rekonstruktion optimierten Länge τ . Eingezeichnet sind drei Fitkurven: A: $y = \exp(-\alpha\tau) \exp(-\delta\tau^3) \cos(3\omega_Q/2\tau)$, B: $y = \exp(-\delta\tau^3) \cos(3\omega_Q/2\tau)$ und C: $y = \exp(-\alpha\tau) \cos(3\omega_Q/2\tau)$*

werden. Simulationen ergaben aber, dass für die gemessene Relaxationszeit eine Inhomogenität von ca. 15% notwendig wäre. Eine so große Inhomogenität würde sich jedoch in einem Spinecho-Experiment zur T_2 -Bestimmung durch viel größere Linienbreiten bemerkbar machen. Auch die in [Voß 1999] gemessenen Linienbreiten für ^7Li sind mit einer so großen quadrupolaren Inhomogenität nicht vereinbar. Wenn allerdings B_1 wie in diesem Fall sehr groß ist, $B_1 = 0.25 B_0$, dann stimmt die in Kapitel 2 gemachte Hochfeldnäherung nicht mehr. Vielmehr erhält man zusätzliche Resonanzen⁵, die erste bei $1/3 \cdot \omega_0$ (siehe [Abragam 1961]), die zu einer zusätzlichen Dephasierung des Signals führen könnten. Der schnelle Verlust des Signals durch die HF-Einstrahlung kann ohne weitere Experimente nicht geklärt werden. Bei der gegebenen Wahl der experimentellen Parameter war auf diese Weise keine Diffusionsmessung möglich.

Um das Problem der Dephasierung des Ensembles unter der Einstrahlung sehr starker HF-Pulse zu umgehen, wurde zwischen die B_1 und $-B_1$ Gradientenpulse eine Wartezeit τ_w eingefügt. Während dieser Wartezeit relaxiert das Signal nur noch durch Diffusion sowie durch T_1 - und T_2 -Relaxation und man erwartet nach Gleichung 3.30 eine Abhängigkeit

⁵Diese zusätzlichen Resonanzen skalieren mit $(B_1/B_0)^2$, so dass dieses Phänomen einfach zu überprüfen wäre.

proportional zu $\exp(-a \tau_w)$.

5.4 B_1 -Gradientenmessung mit Wartezeit

Die P_z -Magnetisierung wurde nach einer $G_x - \tau_w - G_{-x}$ Pulsfolge bei zwei verschiedenen G_x -Magnetfeldgradienten gemessen. Abb. 5.6 zeigt die Abnahme der Polarisation mit der Wartezeit τ_w . Die Abnahme der Polarisation skaliert, wie erwartet, mit der Stärke des Gradientenpulses und liefert eine fehlergewichtete Diffusionskonstante von $(9.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die so ermittelte Diffusionskonstante ist im Vergleich zu typi-

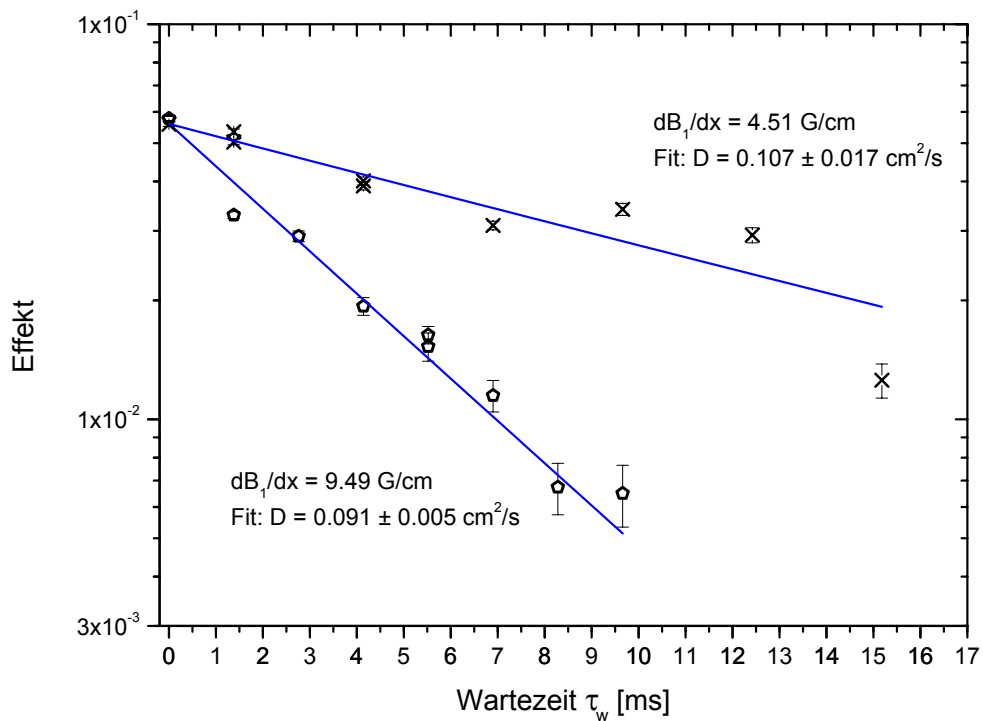


Abbildung 5.6: Magnetisierung nach einer Wartezeit von τ_w zwischen zwei 1.38 ms B_1 und $-B_1$ -Gradientenpulsen mit 4.51 G/cm und 9.49 G/cm bei 1150 K Kristalltemperatur.

schen Diffusionskonstanten auf Oberflächen sehr groß (siehe Anhang A). Um den Diffusionsprozess identifizieren zu können ist eine temperaturabhängige Messung der Diffusionskonstanten notwendig. Der in diesem Experiment zugängliche Temperaturbereich ist leider durch die Verweilzeit auf ca. 100 K begrenzt. Um die Temperaturabhängigkeit zu bestimmen, wurde die Diffusion bei 6.9 ms Wartezeit zwischen zwei 1.33 ms Gradientenpulsen mit $(9.49 \pm 0.04) \text{ G/cm}$ im experimentell zugänglichen Bereich temperaturabhängig

gemessen. In Abb. 5.7 sind die Messdaten in einem Arrheniusplot dargestellt. Die Daten

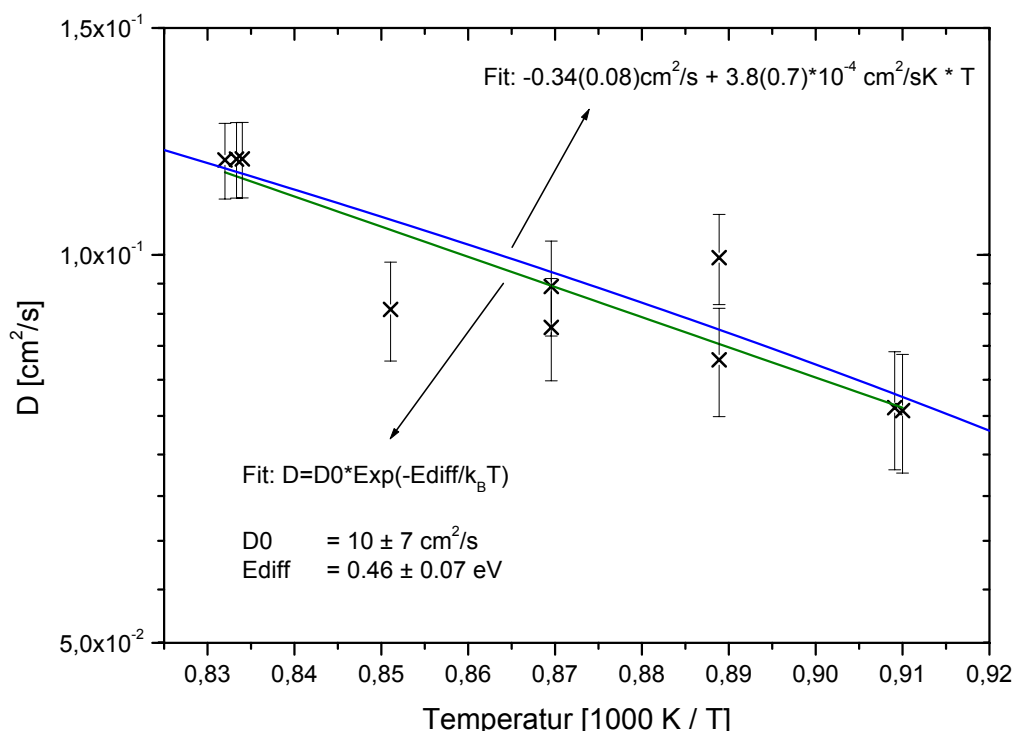


Abbildung 5.7: Arrheniusplot der Diffusionskonstante von ^6Li auf einem $\text{Ru}(0001)$ Einkristall. Die Messpunkte bei $0.833/\text{K}$ und $0.91/\text{K}$ wurden im Plot nebeneinander dargestellt. Gefittet wurde zum einen ein Arrheniusverlauf und zum anderen eine lineare Temperaturabhängigkeit.

wurden sowohl mit einem Arrheniusverhalten als auch mit einer einfachen linearen Temperaturabhängigkeit gefittet. Offensichtlich ist die Datenlage aufgrund des eingeschränkten Temperaturbereiches nicht gut genug, um zwischen diesen beiden Modellen zu unterscheiden, deshalb werde ich im Folgenden beide diskutieren.

5.4.1 Arrheniusverhalten

Betrachtet man die Diffusion eines Adsorbates über die Bindungspotentialfläche einer Oberfläche als thermisch aktivierten Prozess, gibt es in Abhängigkeit der thermischen Anregung keine ausgezeichneten Diffusionspfade. Ist das Potentialgebirge allerdings im Vergleich zur thermischen Energie groß, kann man die Diffusionspfade auf die Sattelflächen beschränken und so das Potentialgebirge durch eine einzige Energiebarriere annähern. In diesem Fall zeigt der Prozess ein Arrheniusverhalten und der Hüpfprozess kann durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden. Unter diesen Annahmen ergibt

sich über

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{Diff}}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

für die Diffusionsenergie und den Vorfaktor aus den Messungen:

$$E_{Diff} = 0.46 \pm 0.07 \text{ eV} \quad (5.3)$$

$$D_0 = 10 \pm 7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}. \quad (5.4)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit den früheren Ergebnissen aus unserer Arbeitsgruppe in Heidelberg, bei denen aus einem NMR-Relaxationsmaximum bei 400K eine Diffusionsenergie von 0.45 eV bestimmt wurde⁶, sehr gut überein. Eine Barriere, die weit über der ebenfalls in Heidelberg gemessenen Terrassendiffusionsbarriere von 0.176 eV liegt. Diese Barriere von 0.45 eV wird der Diffusion über Stufenkanten hinweg zugeschrieben. Dass die in Heidelberg gefundene Diffusionsenergie für die Terrassendiffusion von 0.176 eV in dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment nicht gesehen wird, ist bei den gegebenen Messtemperaturen aus folgendem Grund nicht verwunderlich. Zum Vergleich wird die Verweilzeit der Adsorbate auf der Oberfläche betrachtet. Die Verweilzeit ist ein weiterer thermisch aktivierter Prozess, der beschreibt, wie häufig die Adsorbate auf eine Energie angeregt werden, die größer als die Desorptionsenergie ist. Daher wird hier der Versuch gemacht, aus der Verweilzeit abzuschätzen, wie häufig die Anregung der Adsorbate auf 0.176 eV geschieht.

Bei 1150 K ist die Verweilzeit der Ionen auf der Oberfläche nur noch 45 ms, im Mittel werden die Adsorbate also 22/s auf 3.41 eV angeregt. Mit der Boltzmann-Verteilung kann man ausrechnen, wie häufig die Adsorbate daher auf 0.176 eV angeregt werden:

$$22 \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{3.41 \text{ eV} - 0.176 \text{ eV}}{k_B T}\right) \approx 3.3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}. \quad (5.5)$$

Diese Rate ist größer als die Debye-Frequenz $\sim 8 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ (die maximale Phononenfrequenz) in Ruthenium und erscheint daher unphysikalisch. Daraus muss man schliessen, dass die Adsorbate auf der Oberfläche thermisch immer höher angeregt sind als die Terrassendiffusionsbarriere. Nimmt man diese Rate trotzdem Ernst, erhält man für eine thermischen Geschwindigkeit von $\langle v \rangle = \sqrt{2k_B T/m} \approx 1700 \text{ m/s}$, dass die Adsorbate in der Zeit, die sie brauchen um 2.7 \AA weit zu kommen, ca. 500 mal auf 0.176 eV angeregt werden. Aus dieser Abschätzung folgt, dass ein einfacher Hüpfdiffusionsprozess zu den nächsten Nachbar Adsorptionsplätzen auf der Terrasse nicht vorliegen kann.

⁶Siehe [Ebinger et al. 1998].

Der Vorfaktor des Arrheniusfits beschreibt in einem Hüpfmodell die Sprungweite und die Sprungrate und damit die dynamischen Eigenschaften. Über $D = a^2/4\tau_C$ ist der Vorfaktor durch

$$D_0 = \frac{a^2}{4\tau_0} \quad (5.6)$$

gegeben⁷. Setzt man für τ_0 den in [Ebinger et al. 1998] für die Diffusion über die Barriere von 0.45 eV angenommenen Wert von $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-13} s$ ein, dann erhält man eine Abschätzung für die Sprungweite a des Adsorbates:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{4\tau_0 D_0} \\ &= 200 \pm 61 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Bei einem Gitterabstand von 2.7 \AA würde dies einer Sprungweite von 74 ± 23 Gitterabständen entsprechen. Um die Größe der Sprungweite besser einschätzen zu können, kann man versuchen sie mit dem Stufenabstand auf dem Kristall zu vergleichen. Die vom Hersteller angegebene Fehlorientierung des Kristalls beträgt 0.5° . Der Ru(001)-Kristall ist ein hcp Kristall mit einem Abstand der (001) Ebenen von $c/2$. Daher hat eine Terrassenstufe eine Höhe von $c/2 = 2.14 \text{ \AA}$, so dass der Stufenabstand in der (001) Ebene

$$\frac{2.14 \text{ \AA}}{\tan(0.5^\circ)} = 245 \text{ \AA}$$

beträgt. Dieser Wert stimmt somit mit der gemessenen Sprungweite im Rahmen der Fehler überein⁸.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Diffusionsenergie ist auch eine Erhöhung des Vorfaktors des Diffusionsprozesses entsprechend der Meyer-Neldel-Regel⁹ (siehe [Meyer and Neldel 1937]) in Betracht zu ziehen. Die Meyer-Neldel-Regel besagt, dass der Vorfaktor eines thermisch aktivierten Prozesses selbst von der zu überwindenden Energiebarriere abhängig ist. Der Grund für diese Kompensation wird im Folgenden hergeleitet. In einem thermisch aktivierten Prozess wird die gemessene Größe b durch

$$b = a^* \exp\left(\frac{-\Delta E^*}{k_B T}\right)$$

beschrieben. Dabei ist ΔE^* unabhängig von T angenommen. Allgemein ist jedoch $\Delta E = E_{\text{Barriere}}(T) - E_0(T)$. Nähert man die Temperaturabhängigkeit der Energien linear

⁷Vergleiche Kapitel 2.

⁸Die Stufendichte des Kristalls ist im Laufe der Jahre durch das häufige Heizen auf hohe Temperaturen wahrscheinlich eher grösser geworden, so dass eine leicht höhere Stufendichte sehr plausibel ist.

⁹Oft auch nur "compensation law" genannt.

an, ist

$$\Delta E = E_{\text{Barriere}}(0) + \gamma_1 T - E_0(0) - \gamma_2 T = E_{\text{Barriere}}(0) - E_0(0) - (\gamma_2 - \gamma_1)T.$$

Damit ist der aktivierte Prozess durch

$$b = a \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) = a \exp\left(\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-(E_{\text{Barriere}}(0) - E_0(0))}{k_B T}\right)$$

gegeben. Damit ist der experimentell bestimmte Vorfaktor

$$a^* = a \exp\left(\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{k_B}\right),$$

wobei a die wirkliche Konstante des beobachteten Prozesses darstellt. Die Messung hätte demnach einen überhöhten Vorfaktor und damit eine überhöhte Sprungweite der Adsorbate sowie eine überhöhte Diffusionsenergie ergeben. Entsprechend der Meyer-Neldel-Regel ist die im Experiment gemessene Diffusion gegeben durch:

$$\begin{aligned} D &= D_0^* \exp(-E_{\text{Diff}}^*/k_B T) \\ D_0^* &= D_0 \exp\left(\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{k_B}\right). \end{aligned}$$

Dabei ist D_0 ein für den Hüpfprozess "universeller" Vorfaktor. Für eine Abschätzung wählt man als "universellen" Vorfaktor

$$D_0 = \frac{a^2}{4\tau_0} = \frac{(2.7 \text{ \AA})^2}{4 \cdot 10^{-13} \text{ s}} \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (5.8)$$

also die Sprungweite einer Gitterkonstante mit einer typischen Größe für $\tau_0 \approx 1/\omega_{\text{Debye}}$. Damit ergibt sich für :

$$\left(\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{k_B}\right) = \ln(D_0^*) - \ln(D_0) \approx 9.2.$$

und damit für E_{Diff} :

$$\begin{aligned} E_{\text{Diff}} &= E_{\text{Diff}}^* - (\gamma_2 - \gamma_1)T \\ &= 0.46 - 9.2 \cdot k_B T \\ \Rightarrow E_{\text{Diff}} &< 0 ! \end{aligned}$$

Die Meyer-Neldel-Regel ist daher keine Erklärung für den großen Vorfaktor. In [Steltenpohl and Memmel 2000] wird eine Erhöhung des Vorfaktors der Hüpfdiffusion über einen bedeckungsabhängigen Entropiegewinn diskutiert. Wie erwähnt ist die Bedeckung in diesem Experiment jedoch so niedrig, dass eine Bedeckungsabhängigkeit des Diffusionsprozesses ausgeschlossen werden kann.

In den Hüpfmodellen wird die Sprungzeit selbst als vernachlässigbar klein betrachtet. Dies erscheint jedoch bei so langreichweitigen Sprüngen fraglich, da ein Adsorbat bei thermischer Geschwindigkeit doch $200\text{\AA}/1700\text{m/s} \approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ braucht, um die Distanz für einen solchen Sprung zurückzulegen. Die Korrelationszeit an einem Adsorptionsplatz ist aber auch

$$\tau_C = 10^{-13} \text{ s} \exp\left(\frac{0.46}{k_B T}\right) \approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ s}.$$

Damit ist die Annahme der Hüpfdiffusion, dass Sitzzeit \gg Flugzeit ist, nicht mehr gegeben. Die Grundannahme für ein Arrheniusverhalten, dass die Adsorbate nur entlang der Sattelflächen der Diffusionsbarrieren hüpfen, ist bei diesen hohen Temperaturen und der damit verbundenen hohen thermischen Anregung auf den Terrassen nicht mehr gegeben. Daher ist für die Diffusion auf den Terrassen eher eine kontinuierliche Diffusion mit stochastischer Anregung und Reibung, also Brown'sche Diffusion, zu erwarten.

5.4.2 2D-Oberflächengasdiffusion

Geht man statt eines thermisch aktivierten Hüpfprozesses von Brown'scher Diffusion in zwei Dimensionen aus, ist die Diffusion gegeben durch¹⁰:

$$D = \frac{1}{2} \int_0^\infty \langle v(0) \cdot v(t) \rangle dt. \quad (5.9)$$

Das Integral der Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit kann über die kinetische Energie der Adsorbate und einen Reibungskoeffizienten η genähert werden.

$$\begin{aligned} \langle E_{kin} \rangle \frac{m \langle v(0)^2 \rangle}{2} &= 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \\ \text{und mit } \langle v(0) \cdot v(t) \rangle &= \langle v(0) \cdot v(0) \rangle \exp(-\eta t) \\ \Rightarrow D &= \frac{k_B T}{m} \frac{1}{\eta} \\ \text{also : } D &\sim \kappa T. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dabei ist der inverse Reibungskoeffizient η^{-1} durch die Zeitkonstante für die Thermalisierung des Adsorbates mit der Oberfläche gegeben. Der Ausdruck 5.10 wird auch Einsteinrelation genannt (siehe [Forster 1983]). Nutzt man noch einmal $\langle E_{kin} \rangle = k_B T$ zum

¹⁰Siehe [Forster 1983].

Umstellen der Gleichung 5.10

$$\begin{aligned} D = \frac{k_B T}{m} \frac{1}{\eta} &= \frac{1}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{\eta} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\langle v^2 \rangle \cdot \tau^2}{\eta \cdot \tau^2} = \frac{1}{2} \frac{\bar{l}^2}{\tau}, \end{aligned}$$

so sieht man leicht die Ähnlichkeit von Gl. 5.10 zur Hüpfdiffusion.

Der Fit einer linearen Temperaturabhängigkeit an die Diffusionsdaten in Abb. 5.7 liefert:

$$D(T) = (-0.34 \pm 0.08) \text{ cm}^2/\text{s} + (3.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s K}} \cdot T.$$

Um die Daten anpassen zu können, musste im Widerspruch zu Gleichung 5.10, die eine Ursprungsgerade vorhersagt, ein negativer Offset zugelassen werden. Dieser negative Offset der Diffusion bewirkt, dass diese in der Temperatur lineare Diffusion unterhalb von ~ 900 K ausfriert. Da die Diffusionsmessungen bei niedrigen Temperaturen sich durch Hüpfdiffusionsmodelle beschreiben lassen, erscheint dieses Ergebnis plausibel. Bei dieser Temperatur ist $k_B T$ auf 0.08 eV gesunken. Für die Modelle zur Hüpfdiffusion¹¹ wird angenommen, dass $E_{Diff}/k_B T \gtrsim 4$ ist. In Übereinstimmung damit zeigt die Messung, dass die Brown'sche Diffusion über die Terrasse erst ab $E_{Diff}/k_B T = 0.176 \text{ eV}/0.08 \text{ eV} \lesssim 2$ einsetzt. Aus dem Proportionalitätsfaktor von $(3.8 \pm 0.7) \text{ cm}^2/\text{sK}$ kann man einen Wert für η^{-1} bestimmen:

$$\begin{aligned} \eta^{-1} &= \frac{\kappa m}{k_B} \\ &= \frac{(3.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sK} \cdot 1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{k_B} \\ &\approx (2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ s}. \end{aligned}$$

Für die Bewegung eines Ions über einer Metalloberfläche lässt sich η^{-1} im Drude-Modell berechnen (siehe [Persson 1991] und [Ala-Nissila et al. 2002]). Da aber ^6Li auf Ru(001) eher ein starker Dipol als ein Ion ist, wird die elektronische Reibung des Modells größer sein als die im Experiment gefundene.

Die elektronische Reibung η_{el} für kleine Bedeckungen ist durch den spezifischen Widerstand des Substrates gegeben:

$$\begin{aligned} \rho_\Omega &= \frac{M}{n_e \cdot e^2 \cdot \eta_{el}^{-1}} \\ \Rightarrow \eta_{el} &= \frac{\rho_\Omega \cdot n_e \cdot e^2}{M}. \end{aligned} \tag{5.11}$$

¹¹Siehe auch Kapitel 2.

Hierbei ist ρ_Ω der spezifische Widerstand des Substrates, n_e die Elektronendichte im Ruthenium Kristall und M die Masse des Adsorbates.

Masse von ${}^6\text{Li}$	$M({}^6\text{Li})$	$1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$
Spez. Widerstand bei 1150K	$\rho_\Omega(\text{Ru}, 1150\text{K})$	$42 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$
Elektronendichte	$n_e(\text{Ru})$	$7.27 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
Schallgeschwindigkeit in Ru	c_T	5965 m/s
Dichte von Ru	ρ_0	12370 kg/m^3
Debye Frequenz	$\omega_D(\text{Ru})$	$7.9 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

Tabelle 5.1: Für die Berechnung der Reibung benötigte Werte aus [Goldsmith 1961] und nach [Ashcroft and Mermin 1976].

Damit ergibt sich für η_{el}^{-1} :

$$\eta_{el}^{-1} = \frac{1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{42 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m} \cdot 7.27 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot (1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2} = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ s}. \quad (5.12)$$

Für $\nu_0 = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \leq 0.1 \omega_D(\text{Ru})$ kann man den phononischen Anteil der Reibung in einem elastischen Kontinuumsmodell, wie in [Ala-Nissila et al. 2002] beschrieben, folgendermaßen abschätzen:

$$\eta_{ph}^{-1} = \left(\frac{3M}{8\pi\rho_0} \left(\frac{\nu_0}{c_T} \right)^3 \nu_0 \right)^{-1} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}.$$

Damit ist in diesem Fall der phononische Anteil an der Reibung vernachlässigbar und damit

$$\eta^{-1} = \eta_{el}^{-1} = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ s}. \quad (5.13)$$

Die Übereinstimmung der berechneten Reibung mit dem Experiment ist mit einem Faktor Zwei recht gut. Vor allem wenn man beachtet, dass das Modell die elektronische Reibung überschätzt, weil das ${}^6\text{Li}$ als Dipol nur eine Spiegelladung in der Oberfläche bewegt. Die Größe dieser Spiegelladung kann man wie folgt abzuschätzen versuchen. Die anfänglich lineare Änderung der Austrittsarbeit des Ru(001) Kristalls bei kleinen Li-Bedeckungen (siehe [Bromberger et al. 2002]) kann durch ein durch die Li-Bedeckung hervorgerufenen Dipolmoment beschrieben werden. Daher kann aus $\Delta\Phi$ nach [Hölzl and Schulte 1985], wie in [Ebinger 1994] erläutert, durch

$$\mu = \frac{\Delta\Phi}{\Delta n} \frac{\varepsilon_0}{e} = 3.3 \text{ Debye} \quad (5.14)$$

das durch die Li-Adsorbate verursachte Dipolmoment berechnet werden. Geht man davon aus, dass dieses Dipolmoment durch eine Ladung im Bindungsabstand des Lithiums vor der Oberfläche hervorgerufen wird, kann man über den Bindungsabstand die Ladung berechnen. Den genauen Bindungsabstand von Lithium auf einer Ru(001) zu bestimmen, ist jedoch schwierig, da er vom Adsorptionsplatz abhängig sein wird. Als Näherung kann man den gerechneten Bindungsabstand des Lithiums zu einer Jelliumoberfläche annehmen. In [Mannstadt and Grawert 1995] wurde der Bindungsabstand für Li zu einer Jelliumoberfläche berechnet. Er beträgt $d = 2.5$ bohr. Mit diesem Bindungsabstand ist die Ladung:

$$\frac{3.3 \text{ Debye} \cdot 0.208 e\text{\AA}/\text{Debye}}{2.5 \text{ bohr} \cdot 0.529 \text{\AA}/\text{bohr}} = 0.52 e. \quad (5.15)$$

Damit verringert sich die elektronische Reibung entsprechend auf

$$\eta_{el,Dipol}^{-1} = 2.5 \cdot 10^{-11} s \quad (5.16)$$

und ist damit in nahezu perfekter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

5.4.2.1 TST-mit extrem kleiner Reibung Nach Gl. 2.11 kann man den Vorfaktor der Diffusion bei extrem kleiner Reibung durch

$$D_0 = \frac{\pi k_B T}{2M (2.8 \cdot 10^{-11} s)^{-1}} = 0.7 \text{ cm}^2/s \quad (5.17)$$

beschreiben. Dieses Modell liefert einen Vorfaktor, der eine Größenordnung kleiner ist als das experimentelle Ergebnis und ist daher auch nicht in der Lage die Diffusion besser zu erklären.

5.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Beschreibung der Diffusionsdaten durch Brown'sche Diffusion, die auf den Terrassen wegen der hohen thermischen Anregung plausibler erscheint als eine arrheniusförmige Beschreibung, liefert glaubhafte Werte sowohl für das Einsetzen dieser Brown'schen Diffusion als auch für den Reibungskoeffizienten für die Diffusion über die Terrasse. Andererseits liefert ein Arrheniusmodell die Diffusionsbarriere über Stufenkanten hinweg und eine gute Abschätzung für die Defektdichte des Kristalls.

Letztlich ist für eine Klärung, welches Modell die Daten besser beschreibt, die Datenlage jedoch nicht ausreichend. Es scheint, als ob im gemessenen Temperaturbereich beide Modelle gleichermaßen gültig bzw. ungültig sind, hier also ein kontinuierlicher Übergang der

Beschreibung der Diffusion von einem mikroskopischen Bild zu einem thermodynamischen Bild vorliegt. Vielleicht ist dieser in Form von Brown'scher Diffusion über die Terrasse gegeben, die durch die Barriere der Stufenkanten behindert wird, die nur thermisch aktiviert überwunden werden kann. Zukünftige Messungen zB. auf gestuften Kristallen können vielleicht weiteren Aufschluss über den Mechanismus der Diffusion in diesem Temperaturregime geben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen sehr großen Diffusionskoeffizienten. Berechnet man aus dem Vorfaktor der Hüpfddiffusion eine "kinetische Energie", die dem Hüpfprozess zu Grunde liegt, kann man diese Energie mit der thermischen Energie $k_B T$ vergleichen (siehe Anhang A). Für die in [Seebauer and Allen 1995] veröffentlichten Alkali- und Erdalkali-Diffusionsdaten auf Metalloberflächen wird dies in Tabelle A.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass auch andere Diffusionsexperimente Ergebnisse finden, bei denen die kinetische Energie, die im Vorfaktor steckt, größer ist als $k_B T$.

6 ${}^6\text{Li}$ auf $\text{Ru}(109)$

Das Ziel der Messungen auf dem gestuften $\text{Ru}(109)$ -Kristall waren Diffusionsmessungen parallel und senkrecht zu den Stufenkanten. Durch die im Folgenden erläuterten Experimente stellte sich jedoch heraus, dass die gestufte Oberfläche so veränderte oberflächenphysikalische Eigenschaften aufweist, dass die eigentlichen Diffusionsmessungen im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr stattfinden konnten.

6.1 Charakterisierung und Präparation des Kristalls

Ruthenium kristallisiert in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) (siehe Abb. 6.1). Die Gitterabstände sind $a_1 = a_2 = 2.7058 \text{ \AA}$, $c = 4.2811 \text{ \AA}$. Wird der Kristall senkrecht zur

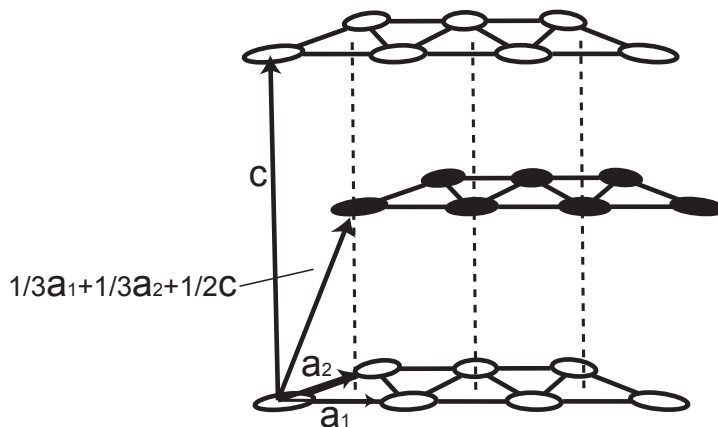


Abbildung 6.1: Darstellung eines hcp Kristallgitters.

$[001]$ -Richtung geschnitten, erhält man die (001) -Oberfläche, auf der die bisher vorgestellten Messungen gemacht wurden. Die $\text{Ru}(109)$ -Oberfläche ist eine $\text{Ru}(001)$ -Vizinalfläche. Sie ist so geschnitten, dass auf fünf Atome breite $\text{Ru}(001)$ Terrassen eine Stufe folgt (siehe Abb. 6.2). In [Lisowski 2000] wurde der Kristall mit LEED-IV-Messungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Oberfläche, wie in Abb. 6.3 dargestellt, rekonstruiert. Dabei folgt auf eine neun Atome breite Terrasse eine Doppelstufe.

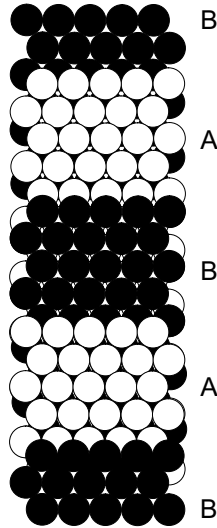


Abbildung 6.2: Die ideale Ru(109)-Oberfläche. Es gibt abwechselnd A und B angeordnete fünf Atome breite Terrassen mit Ru(001) Orientierung mit einer $c/2$ hohen Stufe.

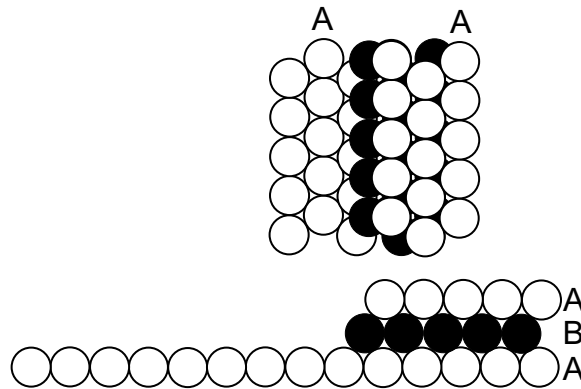


Abbildung 6.3: Die Ru(109)-Oberfläche rekonstruiert zu 9 Atome breiten Terrassen mit einer anschließenden Doppelstufe. Ob die Terrassen in A oder B Orientierung vorliegen, konnte in [Lisowski 2000] nicht geklärt werden.

Der Kristall wurde durch Oxydation in 10^{-7} mbar O_2 bei 1150 K von Verunreinigungen wie Kohlenstoff solange gereinigt, bis in CO-TPD-Spektren von einem mit 30L O_2 belegten Kristall kein CO mehr nachgewiesen wurde. Diese Reinigungsprozedur stellte sicher, dass bei den 6Li -TPD-Spektren keine Li-CO-Kodesorptionspeaks mehr gesehen wurden. Diese Li-CO-Kodesorptionspeaks liegen typischerweise bei ca. 800 K (siehe [Bromberger et al. 2002]).

6.2 Oberflächeneigenschaften ${}^6\text{Li}/\text{Ru}(109)$ – Austritts- beitsänderung, Desorptionsenergie

Aufgrund des Dipolcharakters der Stufenkanten ist ein Absinken der Austrittsarbeit von Ru(109) zu erwarten. Über die Langmuir-Saha-Gleichung kann aus dem Temperaturverlauf der Ionenzählrate der vom Ru(109)-Kristall desorbierenden ${}^6\text{Li}$ die Austrittsarbeit für kleine Bedeckungen gemessen werden¹ (siehe Abb. 6.4). Die Austrittsarbeit ist um 0.9 eV von 5.39 eV für ${}^6\text{Li}$ auf Ru(001) auf 4.5 eV abgesunken.

Eine Belegung eines Ru(001) Kristalls mit Lithium führt über die repulsive Wechselwir-

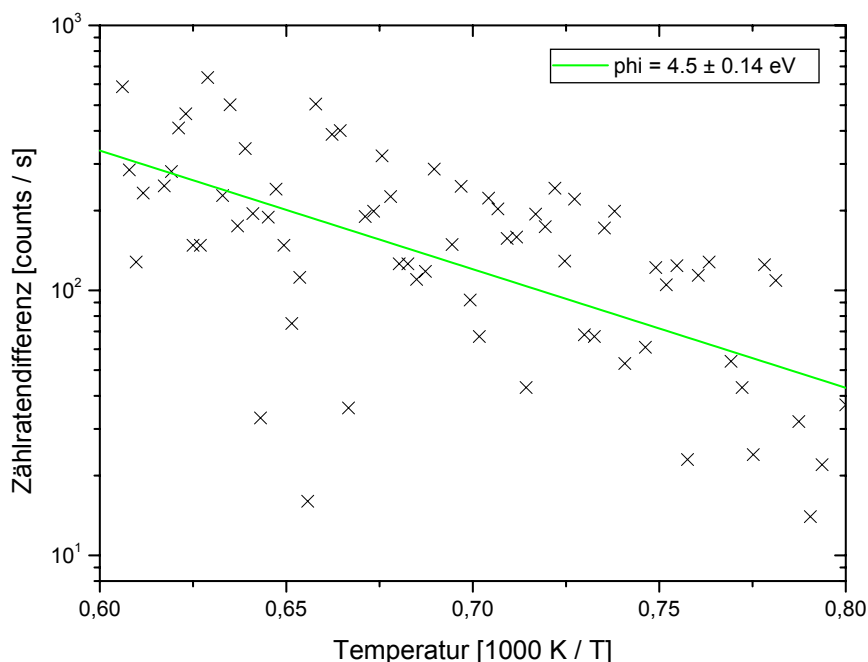


Abbildung 6.4: Die Ionenzählrate der von der Ru(109)-Oberfläche desorbierenden ${}^6\text{Li}$ in Abhängigkeit der Kristalltemperatur.

kung der Dipole der Adsorbate, ebenfalls zu einem Absinken der Austrittsarbeit, wie in [Bromberger et al. 2002] gezeigt. In Abb. 6.5 ist die Änderung der Austrittsarbeit über der Bedeckung dargestellt. Eine Austrittsbeitsänderung von 0.9 eV wird auf dem glatten Kristall durch eine Lithiumbedeckung von $\Theta = 0.05$ erzeugt². Der Ru(109) Kristall hat im Vergleich dazu eine Stufendichte von $1/9$. Man kann daher ansetzen, dass der Dipol

¹Siehe [Kaack and Fick 1995].

²Hier und im Folgenden ist $\Theta = 1$ eine Bedeckung, die pro Substratom ein Lithiumatom enthält. Diese Bedeckung kommt im Experiment nicht vor. Eine Monolage Lithium auf Ru(001) entspricht einer Bedeckung von $\Theta = 0.75$, siehe [Bromberger et al. 2002].

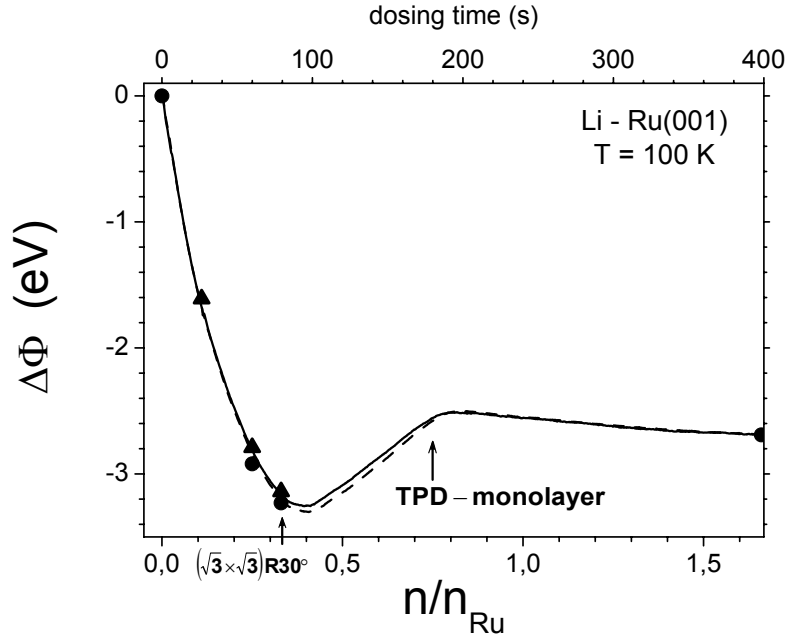


Abbildung 6.5: Austrittsarbeitsänderung von Ru(001) mit steigender Lithium Bedeckung aus [Bromberger et al. 2002]. Die durchgezogene Kurve ist die Messung, die Symbole die Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen.

eines Stufenatoms etwa ein halber Adsorbatdipol ist.

Durch die Wechselwirkung des Dipols der Stufenkanten mit den ${}^6\text{Li}$ -Adsorbaten verändert sich auch die Desorptionsenergie E_{Des} der ${}^6\text{Li}$. Eine Verweilzeitmessung (Abb. 6.6) liefert eine Desorptionsenergie von nur noch 2.2 eV im Vergleich zu 3.41 eV vom Ru(001). Mit der

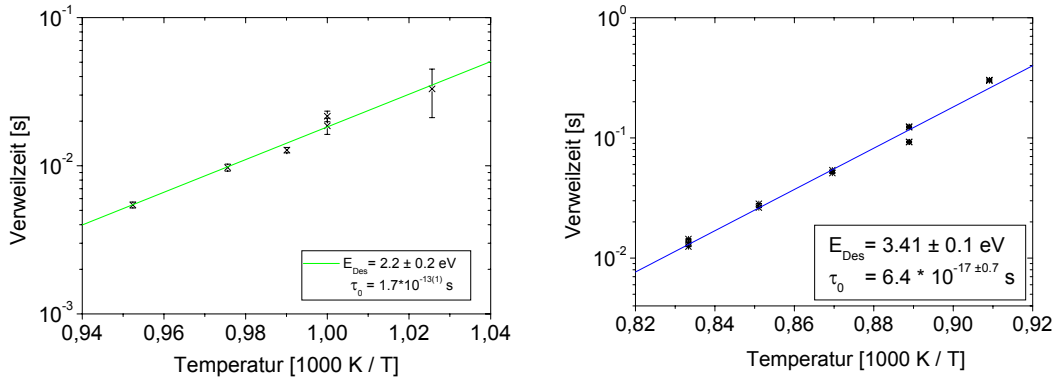


Abbildung 6.6: ${}^6\text{Li}$ -Verweilzeit auf Ru(109) und Ru(001) in Abhängigkeit der Kristalltemperatur.

sinkenden Desorptionsenergie verändern sich auch die TPD-Spektren. Ein mit LIF aufgenommenes Desorptionsspektrum ist in Abb. 6.7 zusammen mit einem Li-TPD-Spektrum

von der Ru(001) Oberfläche dargestellt. Die Unterschiede bei den hohen Temperatu-

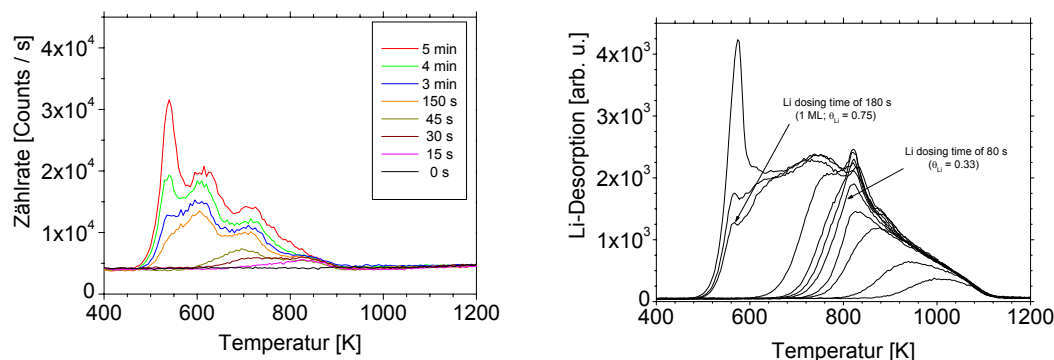


Abbildung 6.7: *Thermisches Desorptionsspektrum von ^6Li auf Ru(109) und im Vergleich dazu Lithium TPD von Ru(001) aus [Bromberger et al. 2002].*

ren (kleinen Bedeckungen) sind deutlich, während die Multilagendesorptionstemperatur (große Bedeckungen) unverändert bleibt. Eine "leading-edge"-Analyse der TPD-Daten vom gestuften Kristall für die kleinste Bedeckung von $\Theta = 0.08$ liefert eine Desorptionsenergie von 2.3 eV. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Verweilzeitergebnissen. Wie in den TPD-Spektren von der glatten Oberfläche zu sehen ist, sinkt die Desorptionstemperatur mit steigender Lithiumbedeckung. Subtrahiert man von den TPD-Daten aus [Bromberger et al. 2002] das Spektrum mit einer Li-Bedeckung von $\Theta = 0.25$, erhält man das Spektrum in Abb. 6.8. Das so gewonnene Spektrum zieht eine dem gestuften Kristall vergleichbare Endtemperatur der Monolagendesorption. Aus dem TPD-Spektrum kann man darauf schließen, dass die abstoßende Wechselwirkung mit den Stufenkanten wie eine Lithiumbedeckung von 0.25 wirkt. Zusammenfassend kann man also sagen, dass der gestufte Kristall mit einer Stufendichte von 1 Stufe pro 9 Terrassenplätzen eine starke oberflächenphysikalische Wechselwirkung mit den Lithiumadsorbaten zeigt. Der Dipol der Stufenkanten führt zu einem Absinken der Austrittsarbeit um 0.9 eV im Vergleich zum glatten Ru(001). Die abstoßende Wechselwirkung mit den Stufenkanten führt zu einem Absinken der Desorptionsenergie für kleine Bedeckungen, was sich in den TPD-Spektren wie in der Verweilzeit widerspiegelt.

Das Absinken der Austrittsarbeit führt dazu, dass bei Messtemperaturen, die eine für Diffusionsmessungen geeignete Verweilzeit der Adsorbate auf der Ru(109)-Oberfläche aufweisen, die Ionisationsfähigkeit der Oberfläche so gering ist, dass man kein verwertbares Signal von der Beamfoilspektroskopie erhält. Die NMR-Messungen an dieser Oberfläche müssen demzufolge mit LIF-Spektroskopie erfolgen.

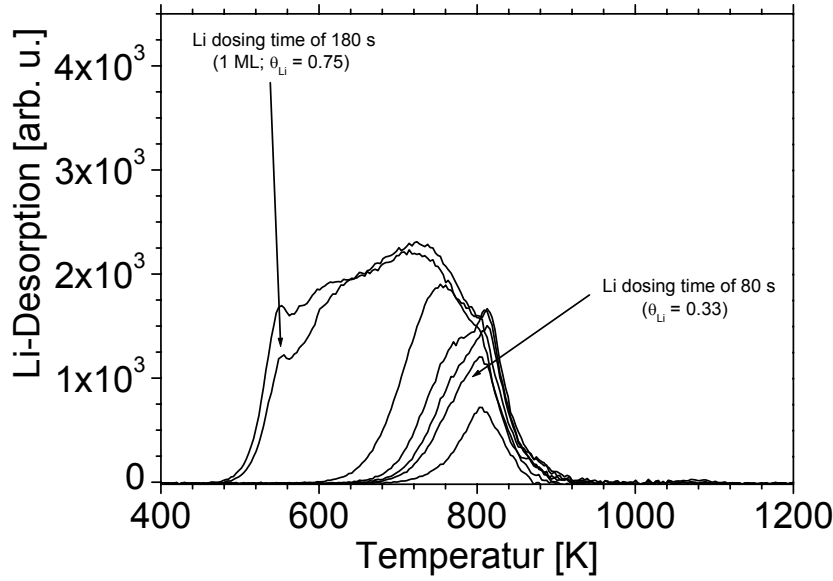


Abbildung 6.8: *Thermisches Desorptionsspektrum von ${}^6\text{Li}$ auf $\text{Ru}(001)$ aus [Bromberger et al. 2002], wobei von allen Spektren das Spektrum mit $\Theta = 0.25$ abgezogen wurde.*

6.3 EFG-Messung mit LIF

Die LIF-Spektroskopie wurde, wie bereits erwähnt, auf einen Halbleiter-Laser umgestellt. Bei LIF-Messungen mit dieser Apparatur ist die Untergrundzählrate in der Größenordnung des Signals, und kann im Gegensatz zur Beamfoilspektroskopie nicht mehr vernachlässigt werden. Die Experimente werden durch den "Kampf" gegen die Untergrundzählrate zeitaufwendiger. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Puls-NMR Messungen und damit auch keine Diffusionsmessungen mehr durchgeführt.

Eine cw-NMR Messung liefert über die Aufspaltung der NMR-Linien den effektiven Elektrischen-Feldgradienten am Kernort (siehe Abb. 6.9). Aus der Aufspaltung von (330 ± 10) Hz folgt mit

$$2\pi\Delta\nu = 6\omega_Q = \frac{3eQV_{eff}}{2\hbar I(2I - 1)} \quad (6.1)$$

ein effektiver Elektrischer-Feldgradient von

$$V_{eff} = -(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{15} \text{V/cm}^2. \quad (6.2)$$

Der Elektrische-Feldgradient von $\text{Ru}(109)$ ist damit um einen Faktor 4.5 kleiner als der Elektrische-Feldgradient auf der sauberen $\text{Ru}(001)$ -Oberfläche von $-5 \cdot 10^{15} \text{V/cm}^2$. Dies

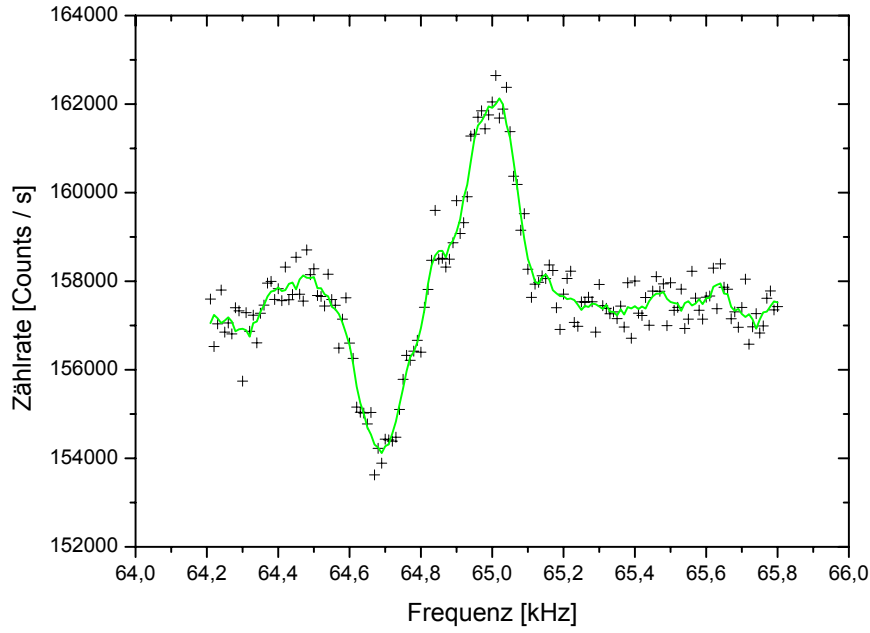


Abbildung 6.9: cw-NMR Spektrum von ${}^6\text{Li}$ auf Ru(109). Dargestellt ist die Besetzung von Zustand 2 ($m_I = 0$) für einen $P_z = -2/3$ polarisierten Atomstrahl (siehe auch Anhang D). Der $m_I = +1 \leftrightarrow 0$ Übergang liegt bei 64.7 kHz, der $m_I = 0 \leftrightarrow -1$ Übergang bei 65.03 kHz.

bedeutet, dass das ${}^6\text{Li}$ auf dem gestuften Kristall mehr äquatoriale elektronische Zustandsdichte sieht als auf dem glatten Kristall (siehe Abb. 6.10). Diese im Mittel größere

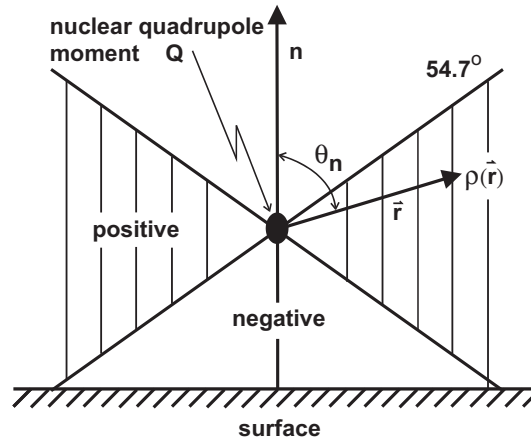


Abbildung 6.10: Abhängigkeit des Vorzeichens von V_{eff} von der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte ρ_{el} um den Sondenkern.

äquatoriale elektronische Zustandsdichte könnte z.B. durch einen häufigeren Aufenthalt an einer Stufenkante verursacht werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Tracer-Diffusionsmessung von ^6Li auf einer Ru(0001)-Oberfläche bei hohen Temperaturen ist mit der in dieser Arbeit vorgestellten Hochfrequenz-Gradienten-Methode möglich. Zusammen mit den bisherigen Ergebnissen bei tieferen Temperaturen ergibt sich für die Lithium Tracer-Diffusion auf Ru(0001)-Oberflächen folgendes Bild:

- Bei niedrigen Temperaturen (120-200 K) zeigen die Experimente unserer Heidelberger Arbeitsgruppe eine Relaxation mit einer fluktuierenden Wechselwirkung, die durch Hüpfdiffusion mit einer Energiebarriere von 0.176 eV erklärt werden kann (siehe [Kirchner et al. 2001]). Eine Barriere von 0.46 eV verursacht fluktuierende Wechselwirkungen, deren Frequenzkomponenten der spektralen Dichte in der Frequenz zu niedrig liegen um relaxierend zu wirken, so dass diese Barriere nicht gesehen werden kann.
- In einem mittleren Temperaturbereich (400-800 K) ist die Relaxation mit einer fluktuierenden Wechselwirkung, die durch Hüpfdiffusion mit einer Energiebarriere 0.46 eV verursacht wird, zu erklären (siehe [Ebinger et al. 1998]). Die bei niedrigeren Temperaturen gesehene Barriere verursacht hingegen Fluktuationen, die in der Frequenz so weit über der Larmorfrequenz liegen, dass sie nicht relaxierend wirken. Diese "Terrassen-Barriere" kann deshalb im Experiment nicht gesehen werden.
- Bei hohen Temperaturen (1100-1200 K) ist die Tracer-Diffusion weder eindeutig als Hüpfdiffusion noch als Brownsche Diffusion zu identifizieren. Eine Interpretation als Hüpfdiffusion liefert eine Energiebarriere von 0.45 eV und eine Sprungweite von ca 200 Å. Die Interpretation als Brownsche Diffusion liefert eine Reibungskonstante von $10^{11}/s$, die mit einer Berechnung im Drude-Modell übereinstimmt.

Der Ru(001)-Kristall weist zwei verschiedene Diffusionsbarrieren auf. Eine mit 0.176 eV, die einer Hüpfdiffusion über die Terrasse zugeschrieben werden kann, während die andere mit 0.46 eV einer Hüpfdiffusion über eine Stufenkante zugeschrieben werden kann. In den Experimenten unserer Heidelberger Arbeitsgruppe wird durch die Wahl der Oberflächentemperatur die spektrale Dichte mal der einen Barriere, mal der anderen Barriere in den für die Kerne relaxierend wirkenden Frequenzbereich geschoben. Die Ergebnisse beider Experimente sind jedoch mit Hüpfmodellen beschreibbar.

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Experiment bei 1100-1200 K sieht man, dass die Diffusion auf der Terrasse nicht mehr durch die thermische Anregung auf 0.176 eV begrenzt ist, sondern durch elektronische Reibung. Diese führt zu einer linearen Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante. Trifft das Adsorbat jedoch auf eine Stufenkante, kann es diese aufgrund der höheren Diffusionsbarriere nur durch einen thermisch aktivierten Prozess überwinden. Hier begrenzen somit sowohl die Barriere der Stufe als auch die elektronische Reibung die Diffusion.

Durch die Möglichkeit Diffusion richtungsabhängig zu messen, erschließen sich neue Experimente. Die Messung der Diffusion auf einer gestuften Oberfläche wie der Ru(109)-Oberfläche sollte einen von der Orientierung der Stufenkanten abhängigen Effekt aufweisen. Dadurch wäre vielleicht die Trennung von Stufenkanten- und Terrassen-Diffusion in den Daten möglich. Prinzipiell sollte die Messung der Diffusion auf der gestuften Ru(109)-Oberfläche trotz der beschriebenen Schwierigkeiten möglich sein. Die Methode ermöglicht aber über Ruthenium hinaus auch Diffusionsmessungen auf Kristallen, die wie die Wolfram-W(112)-Oberfläche mit Rillen auf der Oberfläche rekonstruieren. Weiterhin sollte die Tracer-Diffusionsmessung auf Isolatoren bei hohen Temperaturen möglich sein. Der aufgrund der Beamfoilspektroskopie stark eingeschränkte Temperaturbereich ist für LIF-Messungen deutlich größer. Hier wird der Messbereich nur auf Verweilzeiten eingeschränkt, in denen die Kerne noch nicht durch T_1 -Relaxation depolarisiert sind.

A Diffusion von Alkali- und Erdalkaliadsorbaten auf Metalloberflächen

Die in dieser Arbeit gemessene Diffusionskonstante von ${}^6\text{Li}$ auf Ru(001) ist sehr groß. Zur besseren Einordnung der Werte im Vergleich zu anderen experimentellen Ergebnissen dient Tabelle A.1. Dabei wurde für die Daten aus [Seebauer and Allen 1995] die "kinetische Energie" $E_{kin}(1000\text{ K})$ bei 1000 K unter der Annahme von Hüpfdiffusion mit einer Hüpfhöhe von $\lambda = 3\text{ Å}$ wie folgt berechnet:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_{Diff}/k_B T) \quad (\text{A.1})$$

$$\tau_0 = \frac{\lambda^2}{4 D_0} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{\lambda}{\tau} \right)^2 \\ &= \frac{m \lambda^2}{2 \tau_0^2} \exp\left(2 \frac{E_{Diff}}{k_B T}\right) \\ &= \frac{m}{2} \frac{16 D_0^2}{\lambda^2} \exp\left(2 \frac{E_{Diff}}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Ist der auf diese Weise berechnete Wert E_{kin} größer als die thermische Energie $k_B T$, kann man darauf schließen, dass der diesen Diffusionsdaten zugrundeliegende Prozess keine einfache Hüpfdiffusion mit Sprüngen nur zum nächsten Nachbarplatz sein kann. Dies ist tatsächlich bei zwölf der siebenunddreißig Messungen der Fall. Zum einfacheren Auffinden der Originalarbeiten wurde in Tabelle A.1 die Referenznummern aus [Seebauer and Allen 1995] übernommen. Diese sind in Tabelle A.2 angegeben.

Element/Substrat	Referenz	D_0 [cm^2/s]	E_{Diff} [kcal/mol]	E_{Diff} [eV]	T_{exp} [K]	$E_{kin}(1000K)$ [eV]	$E_{kin}(1000K)/kT$
Li/W(110)	172/173	$1.00 \cdot 10^{-07}$	8.50	$3.69 \cdot 10^{-01}$	77 – 185	$1.22 \cdot 10^{-13}$	$1.4189 \cdot 10^{-12}$
Li/W(111)	174/173	$5.70 \cdot 10^{-03}$	11	$4.77 \cdot 10^{-01}$	400	$3.20 \cdot 10^{-05}$	$3.7158 \cdot 10^{-04}$
Li/W(211)	174/173	$9.80 \cdot 10^{-05}$	10	$4.34 \cdot 10^{-01}$	400	$2.59 \cdot 10^{-08}$	$3.0075 \cdot 10^{-07}$
Li/O-W(110)	34	$5.00 \cdot 10^{-03}$	30	$1.30 \cdot 10^{+00}$	1070 – 1140	$1.20 \cdot 10^{-13}$	$1.3948 \cdot 10^{-12}$
Na/W(110)	175/176	$3.00 \cdot 10^{-08}$	6.2	$2.69 \cdot 10^{-01}$	250 – 295	$3.70 \cdot 10^{-13}$	$4.2901 \cdot 10^{-12}$
K/W(100)	177	$8.70 \cdot 10^{-02}$	9.7	$4.21 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$1.56 \cdot 10^{-01}$	1.8062
K/W(110)	178/179	$5.00 \cdot 10^{-05}$	7.8	$3.39 \cdot 10^{-01}$	185 – 255	$3.48 \cdot 10^{-07}$	$4.0443 \cdot 10^{-06}$
K/W(211)	178/180	$5.00 \cdot 10^{-05}$	6.9	$2.99 \cdot 10^{-01}$	185 – 255	$8.63 \cdot 10^{-07}$	$1.0013 \cdot 10^{-05}$
K/W(211)	180	$3.00 \cdot 10^{-01}$	10.6	$4.60 \cdot 10^{-01}$	740 – 1290	$7.48 \cdot 10^{-01}$	8.6749
K/W(211)⊥	180	$3.00 \cdot 10^{-01}$	17.5	$7.59 \cdot 10^{-01}$	740 – 1290	$7.16 \cdot 10^{-04}$	$8.3136 \cdot 10^{-03}$
K/W(211)	181/180	$4.00 \cdot 10^{-01}$	11.7	$5.08 \cdot 10^{-01}$	330 – 480	$4.39 \cdot 10^{-01}$	5.0925
K/W(710)	177	$6.90 \cdot 10^{-02}$	10.3	$4.47 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$5.35 \cdot 10^{-02}$	$6.2081 \cdot 10^{-01}$
K/W(710)⊥	177	$5.70 \cdot 10^{-01}$	15.9	$6.90 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$1.30 \cdot 10^{-02}$	$1.5039 \cdot 10^{-01}$
K/W(11.1.0)	177	$9.10 \cdot 10^{-02}$	9.7	$4.21 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$1.70 \cdot 10^{-01}$	1.9761
K/W(11.1.0)⊥	177	$3.00 \cdot 10^{-01}$	14.3	$6.21 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$1.80 \cdot 10^{-02}$	$2.0877 \cdot 10^{-01}$
K/W(19.1.0)	177	$6.40 \cdot 10^{-02}$	8.8	$3.82 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$2.09 \cdot 10^{-01}$	2.4200
K/W(19.1.0)⊥	177	$6.40 \cdot 10^{-02}$	8.8	$3.82 \cdot 10^{-01}$	740 – 1100	$2.09 \cdot 10^{-01}$	2.4200
Cs/W(poly)	1/171	$2.00 \cdot 10^{-01}$	6	$2.60 \cdot 10^{-01}$	660 – 810	$1.16 \cdot 10^{+02}$	$1.3483 \cdot 10^{+03}$
Cs/W(110)	185/184	$2.30 \cdot 10^{-01}$	13	$5.64 \cdot 10^{-01}$	550 – 740	$1.33 \cdot 10^{-01}$	1.5451
Cs/W(110)	186/184	$5.00 \cdot 10^{-05}$	9.6	$4.17 \cdot 10^{-01}$	260 – 400	$1.93 \cdot 10^{-07}$	$2.2429 \cdot 10^{-06}$

Element/Substrat	Referenz	D_0 [cm^2/s]	E_{Diff} [kcal/mol]	E_{Diff} [eV]	T_{exp} [K]	$E_{kin}(1000\text{K})$ [eV]	$E_{kin}(1000\text{K})/kT$
Ba/W(100)	187/188	$1.00 \cdot 10^{-07}$	15	$6.51 \cdot 10^{-01}$	810	$3.47 \cdot 10^{-15}$	$4.0253 \cdot 10^{-14}$
Ba/W(110)	187/188	$1.00 \cdot 10^{-07}$	4.4	$1.91 \cdot 10^{-01}$	260	$1.50 \cdot 10^{-10}$	$1.7453 \cdot 10^{-09}$
Ba/W(110)	189/188	$3.00 \cdot 10^{-07}$	9.5	$4.12 \cdot 10^{-01}$	480 – 550	$7.95 \cdot 10^{-12}$	$9.2273 \cdot 10^{-11}$
Ba/W(111)	187/188	$1.00 \cdot 10^{-07}$	10.8	$4.69 \cdot 10^{-01}$	590	$2.39 \cdot 10^{-13}$	$2.7678 \cdot 10^{-12}$
Ba/W(210)	187/188	$1.00 \cdot 10^{-07}$	10.6	$4.60 \cdot 10^{-01}$	590	$2.92 \cdot 10^{-13}$	$3.3855 \cdot 10^{-12}$
Ba/W(211)	187/188	$1.00 \cdot 10^{-07}$	16.8	$7.29 \cdot 10^{-01}$	295	$5.66 \cdot 10^{-16}$	$6.5671 \cdot 10^{-15}$
Ba/W(221)	187/188	$1.00 \cdot 10^{-07}$	5.1	$2.21 \cdot 10^{-01}$	880	$7.43 \cdot 10^{-11}$	$8.6230 \cdot 10^{-10}$
Ba/W(321)	189/188	$1.60 \cdot 10^{-04}$	19.1	$8.29 \cdot 10^{-01}$	480 – 550	$1.43 \cdot 10^{-10}$	$1.6575 \cdot 10^{-09}$
K/Ru(100)	251	$4.00 \cdot 10^{-01}$	9	$3.91 \cdot 10^{-01}$	230 – 260	6.66	$7.7282 \cdot 10^{+01}$
Na/Cu(100)	270	$8.70 \cdot 10^{-05}$	1.2	$5.21 \cdot 10^{-02}$	175 – 390	$4.79 \cdot 10^{-04}$	$5.5534 \cdot 10^{-03}$
Li/Mo(211)	280	3.00	14	$6.08 \cdot 10^{-01}$	145 – 375	$4.32 \cdot 10^{-01}$	5.0137
Ba/Mo(110)	281/188	$8.70 \cdot 10^{-04}$	16	$6.94 \cdot 10^{-01}$	375 – 490	$9.59 \cdot 10^{-08}$	$1.1127 \cdot 10^{-06}$
K/Pd(111)	284	$1.00 \cdot 10^{-02}$	3	$1.30 \cdot 10^{-01}$	145 – 460	1.75	$2.0357 \cdot 10^{+01}$
CO/Pt(111)	<i>a</i>	$1.80 \cdot 10^{-06}$		0.19	95 – 195	$1.02 \cdot 10^{-08}$	$1.1788 \cdot 10^{-07}$
CO/Pt(111)	<i>b</i>	$7.50 \cdot 10^{+02}$		0.54	280 – 420	$5.23 \cdot 10^{+05}$	$6.0678 \cdot 10^{+06}$
Li/Ru(001)	<i>c</i>	$4.10 \cdot 10^{-03}$		0.176	120 – 200	$2.08 \cdot 10^{-02}$	$2.4184 \cdot 10^{-01}$
Li/Ru(001)	<i>d</i>	$1.80 \cdot 10^{-03}$		0.45	400 – 800	$6.95 \cdot 10^{-06}$	$8.0646 \cdot 10^{-05}$
Li/Ru(001)	<i>e</i>	$1.00 \cdot 10^{+01}$		0.46	1100 – 1200	$1.28 \cdot 10^{+02}$	$1.4801 \cdot 10^{+03}$

A.1 $E_{kin}(1000\text{ K})$ für Alkali und Erdalkalialsorbate auf Metalloberflächen. Daten aus [Seebauer and Allen 1995]. Die Nummern der Referenzen wurden beibehalten. Sie sind in Tabelle A.2 aufgeschlüsselt.

Referenznummer	Referenz
1	I. Langmuir, <i>Phys.Rev.</i> , Vol.40, p. 463 (1932)
34	M. Riehl-Chudoba, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 245, p. 180 (1991)
171	L. Gladyszewski, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 231, p. 120 (1990)
172	A.T. Loburets, <i>Surf.Sci.</i> , Vol.120, p. 347 (1982)
173	V.K. Medvedev, <i>Sov. Phys. Solid State</i> , Vol.16, p. 1046 (1974)
174	T. Biernat, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 266, p. 11 (1992)
175	R. Morin, <i>Journal de Physique, Colloque</i> , Vol. C9, p. 17 (1984)
176	G. Ehrlich, <i>Brit. J. Appl. Phys.</i> , Vol. 15, p. 349 (1964)
177	B. Bayat, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 140, p. 511 (1984)
178	L. Schmidt, <i>J.Chem.Phys.</i> , Vol. 42, p 3573 (1965)
179	L. Schmidt, <i>J.Chem.Phys.</i> , Vol. 45, p 1605 (1966)
180	B. Bayat, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 133, p. 1 (1983)
181	R. Blaszczyzyn, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 253, p. 129 (1991)
184	V. Gavriluk, <i>Sov.Phys.Solid State</i> , Vol. 9, p. 881 (1967)
185	H. Love, <i>Can.J.Phys.</i> , Vol. 47, p.657 (1969)
186	R. Morin, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 162, p. 109 (1985)
187	M. Drechsler, <i>Z. Elektrochem.</i> , Vol. 58, p. 340 (1954)
188	A. Fedorus, <i>Phys.Stat.Sol.</i> , Vol. A13, p.445 (1972)
189	H. Utsugi, <i>J.Chem.Phys.</i> , Vol. 37, p. 1706 (1962)
251	E. Westre, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 294, p. 185 (1993)
270	J. Ellis, <i>Phys.Rev.Lett.</i> , Vol. 70, p. 2118 (1992)
280	A. Naumovets, <i>Prog.Surf.Sci.</i> , Vol. 48, p. 59 (1995)
281	Yu Vedula, <i>Sov.Phys.JETP</i> , Vol. 50, p. 391 (1979)
284	M. Ondrejcek, <i>Chem.Phys.Lett.</i> , Vol. 215, p. 528 (1993)
a	J. Reutt-Robey, <i>Phys.Rev.Lett.</i> , Vol. 61, p. 2778 (1988)
b	H. Froitzheim, <i>Surf.Sci.</i> , Vol. 320, p. 85 (1994)
c	G. Kirchner, <i>Surf.Sci.</i> , Vol 494, p. 281 (2001)
d	H. Ebinger, <i>Surf.Sci.</i> , Vol 412/413, p. 586 (1998)
e	<i>Werte aus dieser Arbeit</i>

A.2 Tabelle mit den Referenzen zu den Referenznummern aus [Seebauer and Allen 1995].

B Die neue NMR-Spule

Die neue NMR-Spule (Abb. B.1) ist für deutlich höhere B_1 -Feldstärken als früher konzipiert worden. Sie hat 15 Windungen pro Spulenhälfte aus 1 mm starkem Molybdändraht. Dieser steckt zur Isolation zwischen den Windungen in einem Glasseidenschlauch. Die

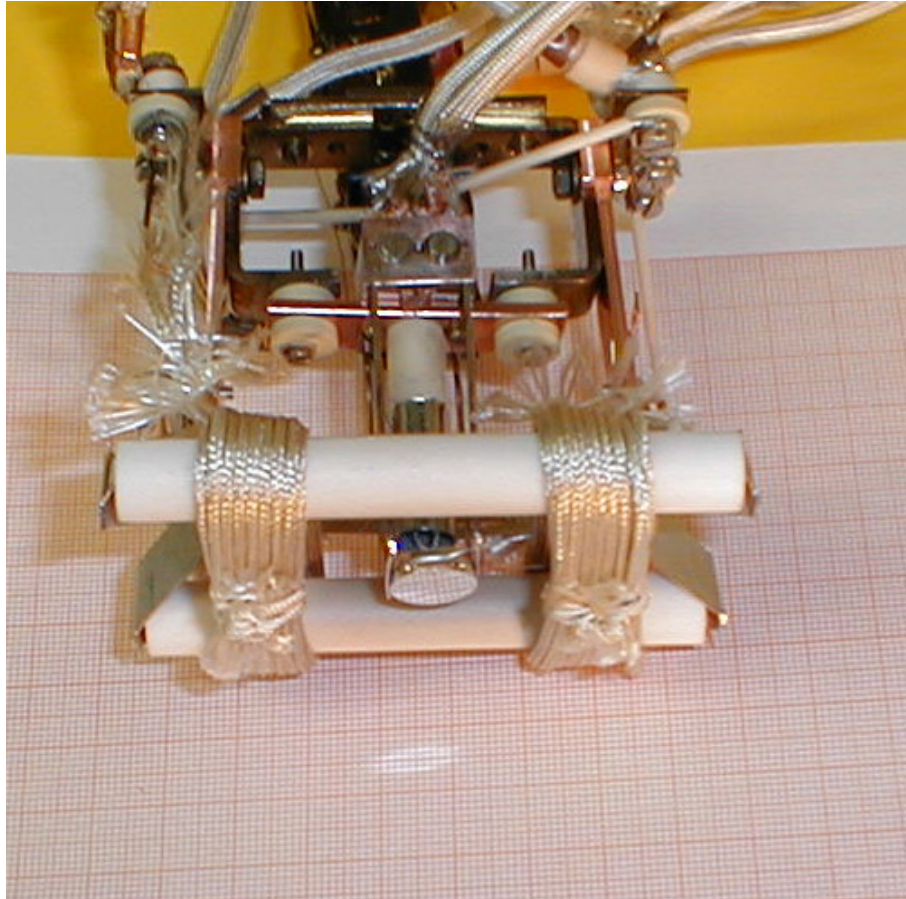


Abbildung B.1: Hier sieht man die neue Oberflächenhalterung mit der neu entwickelten NMR-Spule. Der Ru(001) Kristall wird durch zwei Molybdänbügel gehalten, die in eine ringförmige Nut des Kristalls greifen. Hinter dem Kristall ist der Wehneltzylinder und das Filament der Elektronenstoßheizung zu sehen.

beiden Spulenhälften können getrennt von außen beschaltet werden, so dass sowohl ein helmholtzartiger Betrieb als auch eine anti-Helmholtzanordnung möglich ist. Um mechanisches Schwingen der Spule unter HF-Pulsen zu minimieren, werden die Spulenhälften durch zwei Degussitrohre¹ getragen, die an der Oberflächenhalterung befestigt sind.

Das Gleichstrommagnetfeld der Spule im homogenen Betrieb von 3.2 ± 0.1 G am Ort

¹Handelsname der Firma Friatec für Al_2O_3 -Keramiken.

des Kristalles bei 1 A Spulenstrom wurde zunächst mit einer Hall-Sonde gemessen. Im inhomogenen Betrieb mit 1 A Gleichstrom war der Gradient $G=3.5 \pm 0.1$ G/cm. Um ω_1 im homogenen Betrieb zu bestimmen, dient eine Messung der P_z -Polarisation unter HF-Einstrahlung bei der Larmorfrequenz (siehe Abb. B.2). Sie liefert über

$$\omega = \gamma B_1 \quad (\text{B.1})$$

und einer Anpassung von Gleichung E.3 an die Messdaten das Magnetfeld der NMR-Spule im homogenen Betrieb. Für eine Senderamplitude von 1 Vpp am Eingang des Verstärkers

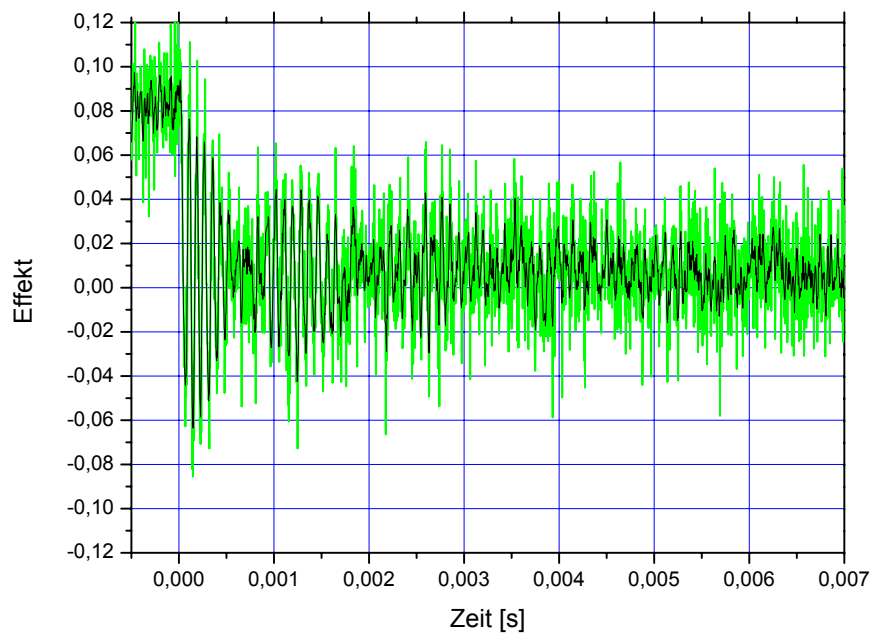


Abbildung B.2: Schwebung der P_z -Magnetisierung im B_1 -Feld bei einer Amplitude des HP-Senders von 1 Vpp. Durch die Oszillation der Magnetisierung mit $\omega_1 = \gamma B_1$ ist diese Messung eine B_1 Messung.

erhält man so eine B_1 -Feldstärke von 19.136 ± 0.002 G. Ein geometrisches Modell der Spulen, in dem die Stromstärke so gewählt wurde, dass das experimentelle homogene Magnetfeld erzeugt wird², wurde benutzt, um die Magnetfeldstärke am Ort der Oberfläche zu berechnen (siehe Abbildung B.3). Anhand dieser Rechnungen wird ersichtlich, dass die HF-Spulen im homogenen Betrieb kein sehr homogenes B_1 -Feld erzeugen³. Sie erzeugen aber einen für die Diffusionsmessungen genügend gut linearen B_1 -Gradienten in

²Für den Gleichstromfall wird das Ergebnis der Hall-Sondenmessung vom Modell reproduziert.

³Es ist jedoch über einen genügend großen Bereich der Oberfläche homogen genug für Puls-NMR Messungen.

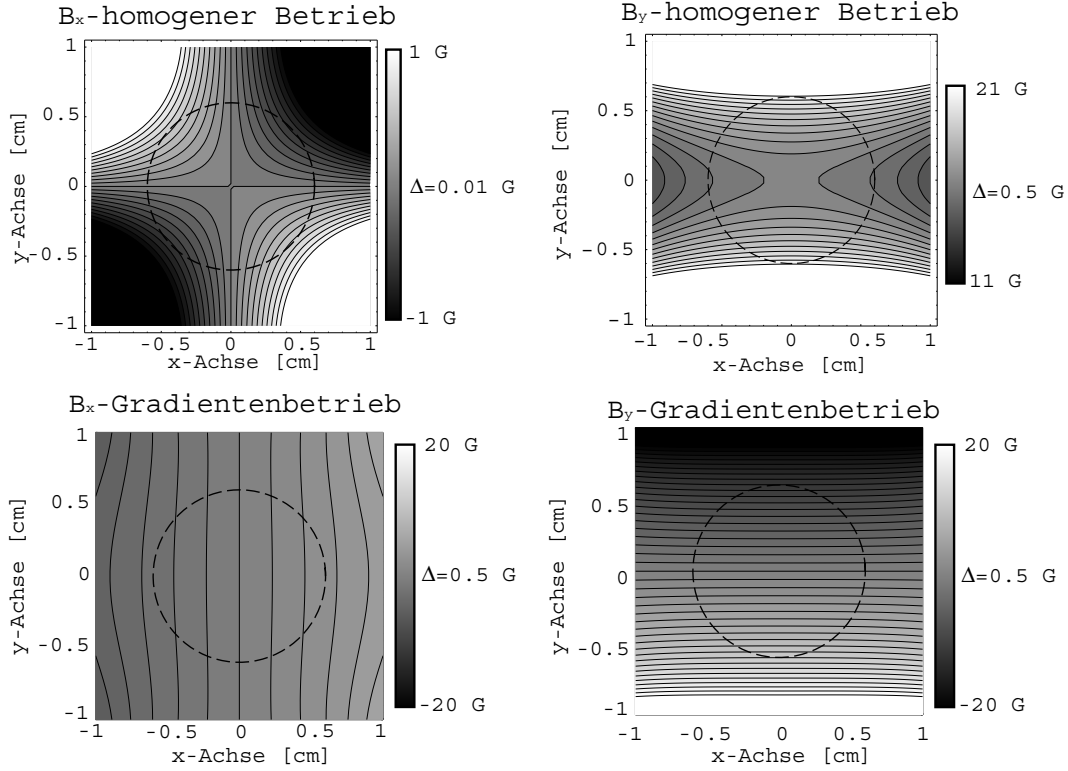


Abbildung B.3: Magnetfeldstärkenprofile der NMR-Spule für den homogenen Betrieb (oben) und den Gradientenbetrieb (unten). Die Größe des Kristalls ist mit der gestrichelten Linie angedeutet.

y-Richtung, wobei das B_1 -Feld in x-Richtung fast konstant bleibt. Es ist somit möglich, richtungsabhängige Diffusion zu messen, wie z.B. auf einem gestuften Kristall. Die Stärke des B_1 -Gradienten in Abhängigkeit der NMR-Senderamplitude ist in Abbildung B.4 dargestellt. Hierfür wurde für Senderamplituden kleiner 1.5 Vpp der Strom im Spulenschwingkreis direkt gemessen und über den Gleichstromwert daraus der Gradient berechnet. Anhand der Geschwindigkeit der Dephasierung der P_z -Polarisation in dem B_1 -Gradienten konnten auch die Gradienten höherer Senderamplituden bestimmt werden. Dass der Gradient nicht über den ganzen Amplitudenbereich linear mit der Senderamplitude steigt, ist auf Sättigungseffekte im HF-Verstärker zurückzuführen. Der so gemessene Gradient konnte mit dem geometrischen Modell bestätigt werden. Die neue HF-Spule kann somit einen maximalen Gradienten von 9.49 ± 0.04 G/cm erzeugen.

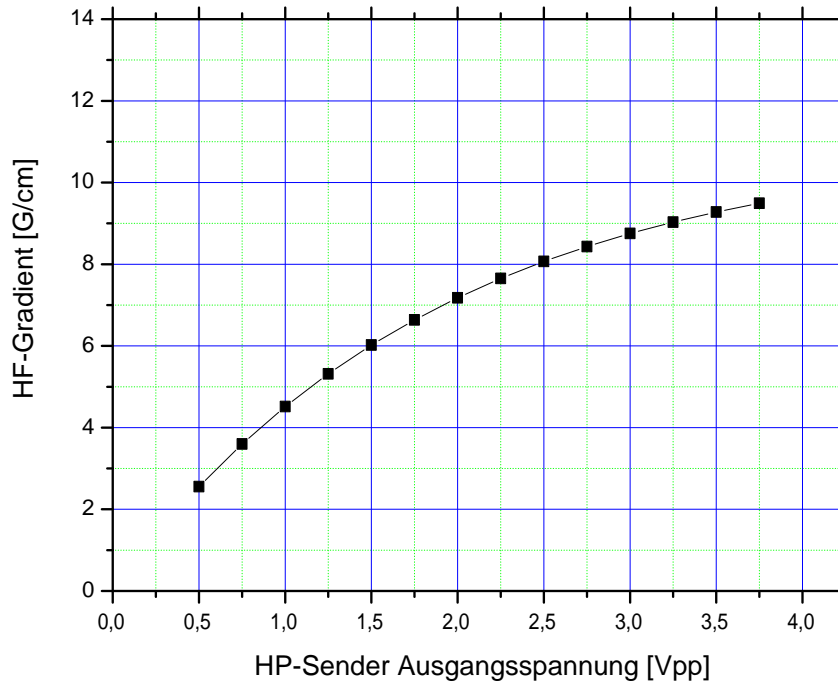


Abbildung B.4: B_1 -Gradient in Abhängigkeit der Amplitude des HP-Senders.

C Temperatur – Heizung, Messung und Regelung

Die Heizung der Glühkathode der Oberflächen-Elektronenstoßheizung wurde auf hochfrequenten Wechselstrom umgestellt, um somit die spektrale Dichte der Wechselwirkungen mit dem Kernspin bei ω_0 und $2\omega_0$ durch die Wahl von $\omega_{\text{Heizstrom}} \gg \omega_0$ zu minimieren. Bei typischen Larmorfrequenzen von 65 kHz wurde die Heizung der Glühkathode für 7.2 MHz ausgelegt. Die Glühkathode wird mittels eines π -Filters auf $50 \, \Omega$ angepasst (siehe Abb. C.1). Nach diesem Umbau stellte sich jedoch heraus, dass die ursprüngliche Temperaturmessung und -regelung nicht HF-fest war, sondern durch Gleichrichtungseffekte am Messverstärker nicht mehr in der Lage war die Thermospannung des Wo/Re-Thermoelementes richtig zu messen. Deshalb wurde die Temperaturmessung und -regelung neu aufgebaut.

Zunächst wurden die im Manipulatorrohr verlegten Ausgleichsleitungen durch Thermodrähte ausgetauscht und die ursprüngliche Durchführung durch eine Wo/Re-Thermodrähtdurchführung ersetzt. Von der Durchführung führt eine 50 cm lange Ausgleichsleitung mit anschließendem Tiefpassfilter zu einem AD-Wandler, der mit 14Bit

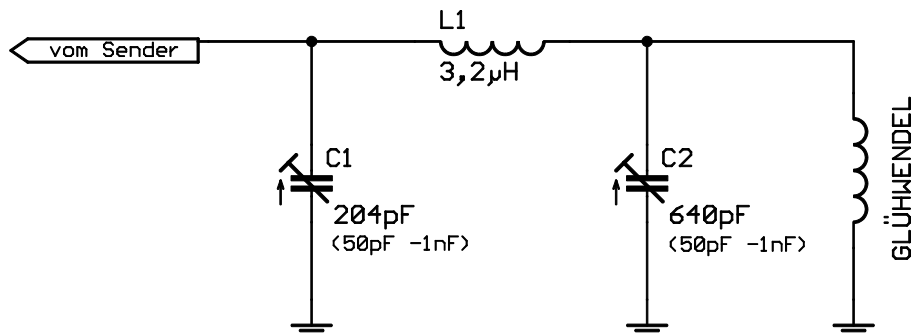


Abbildung C.1: π -Filter zur Anpassung der Glühkathode an $50\ \Omega$. Der Filter macht eine Anpassung mit einem Stehwellenverhältnis kleiner 1.1.

Auflösung die Thermospannung der Oberfläche sowie die Thermospannung einer Referenztemperatur misst. Zur Hochspannungsisolierung und Hochfrequenzabschirmung wird das digitale Signal über Lichtleiterkabel an die Temperaturregelung übermittelt. Die Temperaturregelung ist CPU-gesteuert und ermittelt die Temperatur der Oberfläche durch einen Vergleich der Thermospannung mit den tabelierten Referenzwerten. Die Regelung selber ist eine PI-Regelung, deren Proportional- und Integralanteil am Experiment auf eine möglichst schnelle Regelung bei den Messtemperaturen optimiert wurden. Die Stellgröße der Regelung ist die Amplitude eines Rhode & Schwarz Messsenders, dessen Signal durch einen 55 dB 600 W ENI-Hochfrequenzverstärker verstärkt wird. Bei diesem Aufbau liegt das Stehwellenverhältnis (SWR)¹ bei der Meßtemperatur bei 1.05 und vergrößert sich während des Aufheizens auf 1650K bei dem die Messung unterbrechenden Heizzyklus auf ca. 1.1. Die Anpassung der Glühkathode mit ihren Zuleitungen und der Durchführung an $50\ \Omega$ ist also sehr gut, weshalb die HF der Heizung die im Experiment benutzten Geräte nicht mehr stört².

Die Temperaturmessung am Kristall kann durch zwei Punkte kalibriert werden. Wenn der Kristall sich auf Raumtemperatur befindet, zeigt die Temperaturmessung auch Raum-

¹Das Stehwellenverhältnis berechnet man aus dem Reflektionsgrad $r = U_{ref}/U_{in}$. $SWR = (1 + r)/(1 - r)$. Eine optimale Anpassung hat daher ein SWR von 1, die schlecht möglichste Anpassung, bei der alle Leistung reflektiert wird, ein SWR von unendlich.

²Bei einer schlechten Anpassung ist es möglich, die Turbopumpensteuerungen und sogar über die Sicherheitsanlage das Hauptschütz des Labors auszuschalten. An Messungen mit dem Photomultiplier und den Zählern ist bei so einer schlechten Anpassung also nicht einmal zu denken.

temperatur an. Der zweite Messpunkt ist durch ein Gold-Desorptionsspektrum von der Ru(001)-Oberfläche möglich. Ein Vergleich mit Gold-desorptionsspektren aus der Literatur

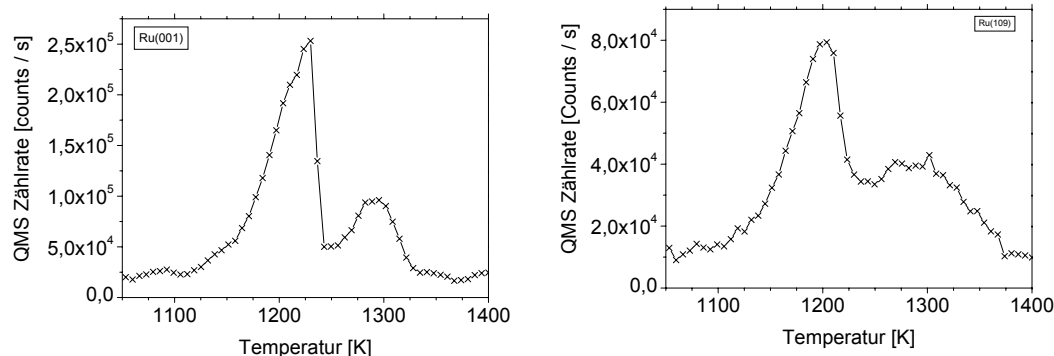


Abbildung C.2: Gold-TDS von einer Ru(001)- und einer Ru(109)-Oberfläche mit einer Heizrate von 5K/s.

[Niemansverdriet et al. 1987] oder [Storm et al. 1999] zeigt in unserem Experiment eine um ca. 20K höhere Temperatur für die Lage des Monolagenpeaks³ als in den Veröffentlichungen. Da dieser Unterschied aber relativ klein ist, wurde er nicht korrigiert, zumal nicht bekannt ist, wie gut die Temperaturmessung in den genannten Veröffentlichungen kalibriert war.

Ein Vergleich der Verweilzeitmessungen⁴ dieser Arbeit mit früheren Ergebnissen in [Arnolds 1996] und [Ebinger 1994] zeigt eine Temperaturdifferenz von ca. 75K zu den dort gezeigten Werten. In [Ebinger 1994] sind auch Gold-desorptionsspektren veröffentlicht, die für den Goldmonolagenpeak eine im Vergleich zur Literatur um ca. 100 K zu hohe Temperatur zeigen. Auf diese Diskrepanz wird in der Arbeit nicht eingegangen. Die Kalibrierung durch ein Gold-desorptionsspektrum ist in Marburg trotz des 1998 erfolgten Einbaus einer Goldverdampferquelle erst seit 2001 nach einer Neueinstellung der Parameter des Massenspektrometers möglich⁵. In früheren Arbeiten [Arnolds 1996], [Voß 1999] wurde die Temperaturmessung noch mit einem Infrarotspektrometer kalibriert. Dabei wurde angenommen, dass die Emissivität des Kristalls bei 1200K Eins ist und die Absorption durch das Vakuumfenster vernachlässigbar ist. Diese Näherungen können die Diskrepanz der Temperaturmessungen erklären.

³1288K statt ca. 1264K in [Niemansverdriet et al. 1987].

⁴Siehe Abb. 5.1.

⁵Dabei wurden die Parameter so eingestellt, dass in die Kammer eingelassenes Xenongas mit natürlichem Isotopenverhältnis richtig gemessen wurde.

D Fein- und Hyperfeinstruktur von ${}^6\text{Li}$

Die Elektronenhülle der ${}^6\text{Li}$ Atome wird durch die Hauptquantenzahl n , die Bahndrehimpulsquantenzahl L mit der zugehörigen Magnetquantenzahl m_L und die Spinquantenzahl S mit der Magnetquantenzahl m_S beschrieben. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung koppeln Bahndrehimpuls \vec{L} und Elektronenspin \vec{S} zum Hüllenspin $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ mit der Quantenzahl m_J . Diese Kopplung führt zur Feinstrukturaufspaltung. Der Spin \vec{I} des Atomkerns mit der Magnetquantenzahl m_I koppelt mit dem Hüllenspin über ihre Magnetfelder zum Gesamtspin $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ mit der Quantenzahl m_F . Die Wechselwirkung des Atoms mit einem äußeren Magnetfeld hebt die Entartung bezüglich der Magnetquantenzahl m_F auf.

Ist das äußere Magnetfeld schwach, bleibt die Kopplung von I und J zu F erhalten, man spricht vom Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur. Im starken Magnetfeld wird die Kopplung dagegen aufgehoben und F ist keine Quantenzahl mehr. Dies wird als der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur bezeichnet. Das Übergangsgebiet zwischen schwachem und starkem äußeren Magnetfeld lässt sich für den Spezialfall $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ mit $J=1/2$, I beliebig, geschlossen lösen. Die Breit-Rabi-Formel beschreibt in diesem Fall die Feldabhängigkeit der Energie der Hyperfeinstrukturaufspaltungs (HfS):

$$E^{HfS}(B) = -\frac{A}{4} + m_F g_K \mu_K B \pm \frac{\Delta E_0}{2} \sqrt{1 + \frac{m_F}{2I+1} \frac{B}{B_C} + \left(\frac{B}{B_C}\right)^2} \quad (\text{D.1})$$

mit

$$\begin{aligned} B_C &= \frac{\Delta E_0}{g_J \mu_B - g_K \mu_K} \\ \Delta E_0 &= A(I + 1/2) \\ A &- \text{Intervallfaktor.} \end{aligned}$$

Die Spektroskopie des Kernspins mit laserinduzierter Fluoreszenz (LiF) nutzt diese Hyperfeinstrukturaufspaltung aus. Im ersten LiF liegt ein äußeres Magnetfeld parallel zum Atomstrahl an, der mit einem Halbleiterlaser senkrecht zum Atomstrahl angeregt wird. Die Detektion der Fluoreszenz geschieht dann mit einem Photomultiplier, der senkrecht zum Atomstrahl und senkrecht zum Laser angeordnet ist. Ein Laserfrequenzscan ist in Abbildung D.2 dargestellt. Im 2. LiF ist das Magnetfeld kollinear zum Laser angeordnet. Dadurch sind Dipolübergänge mit $\Delta m_J = 0$ verboten. Man kann daher nur die Übergänge 1-6', 2-5', 3-4', 4-3', 5-2', 6-1' anregen und erhält dadurch nur sechs Linien im Spektrum.

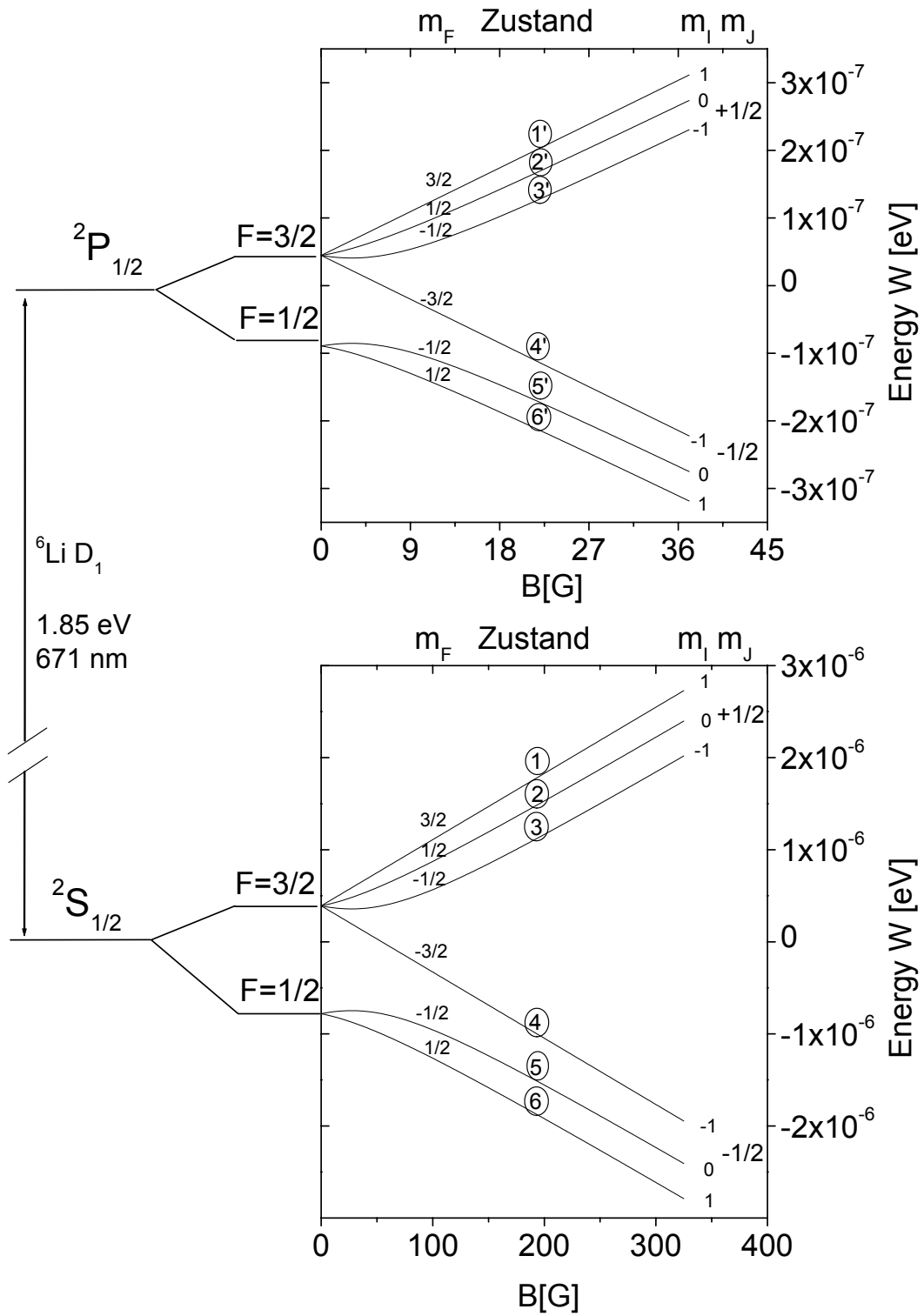


Abbildung D.1: Gerechnete Hyperfeinstrukturaufspaltung (HfS) des ${}^6\text{Li } 2S_{1/2}$ und des $2P_{1/2}$ Niveaus. Der Energieabstand der $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ Niveaus beträgt 1.85 eV, die Energie von Photonen mit 671 nm Wellenlänge.

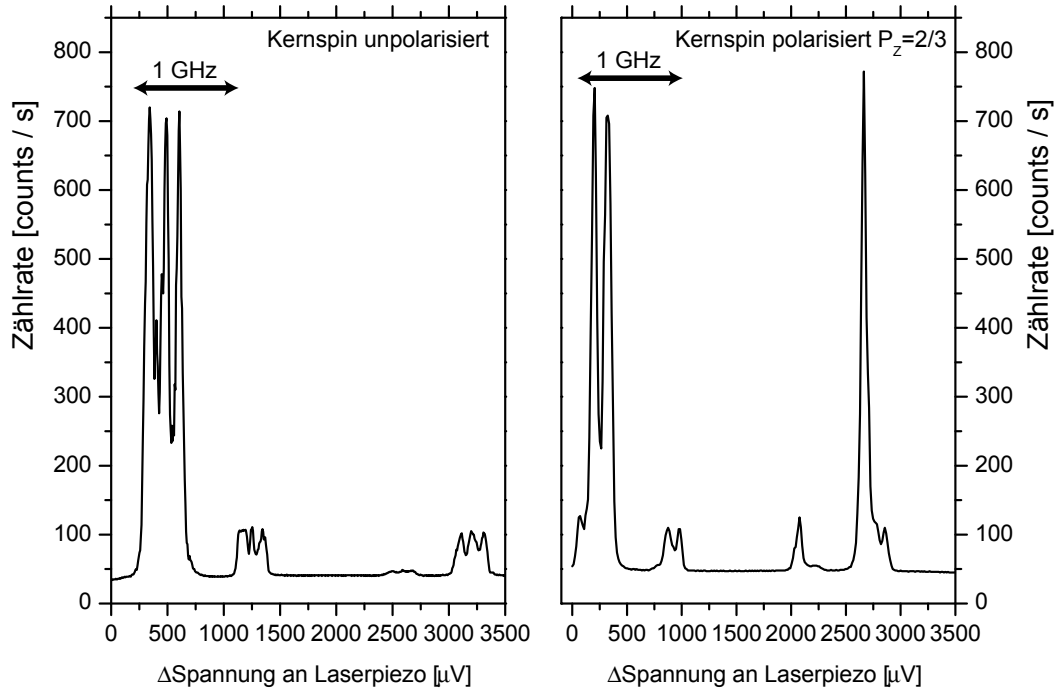


Abbildung D.2: LiF Spektrum der Hyperfeinstrukturaufspaltung (HfS) eines unpolarisierten und eines polarisierten ${}^6\text{Li } 2S_{1/2}$ Niveaus mit dem 1. Nachweis. Übergänge mit $\Delta m_J = \pm 1$ haben eine größere Effektivität. Von links nach rechts sieht man jeweils folgende Übergänge: 1-6', 2-5', 3-4', 1-1', 2-2', 3-3', 4-4', 5-5', 6-6', 4-3', 5-2', 6-1' (siehe auch Abb.D.1)

E Zeitentwicklung der Dichtematrix unter HF-Einwirkung

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix $\dot{\rho} = iM \cdot \rho$ (Gl.3.13) kann auf Matrixdiagonalisierungen zurückgeführt werden. Dieses Vefahren wurde für die numerische Simulation durch eine Fortran 90 Impelementation eingesetzt. Bei speziellen Fragestellungen kann die Lösung auch analytisch durchgeführt werden. Dies soll hier für zwei Fälle geschehen. Zunächst für die Zeitentwicklung der P_z -Polarisation unter HF-Einstrahlung auf der Larmorfrequenz. Im zweiten Schritt wird dann die Zeitentwicklung der P_z -Polarisation nach einem HF-Puls der Länge t_g auf auf der Larmorfrequenz, einer anschließenden Wartezeit t_w , gefolgt von einem um 180° phasenverschobenen HF-Puls der Länge t_g berechnet. Bei beiden Lösungen wurde angenommen, dass $P_z(0) = -2/3$ ist, also der ${}^6\text{Li}$ Atomstrahl mit dem 1-4 Übergang polarisiert wurde.

E.1 Analytische Lösung für $P_z(t)$ unter HF-Einstrahlung

Das Diagonalisieren der Matrix M aus Gl. 3.13 liefert eine Matrix aus Eigenvektoren V und einen Vektor von Eigenwerten \vec{W} , für die gilt:

$$V^T \cdot M \cdot V = \vec{W} \cdot \mathbf{1}. \quad (\text{E.1})$$

Damit lässt sich die Zeitentwicklung einfach durchführen:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= iM \cdot \rho \\ &= iM \cdot V \cdot V^T \rho \\ V^T \dot{\rho} &= iV^T \cdot M \cdot V \cdot V^T \rho \\ &= \vec{W} \cdot \mathbf{1} \cdot V^T \rho. \end{aligned}$$

Deshalb ist die Lösung der Differentialgleichung eine e-Funktion in jeder Komponente des gedrehten Vektors. Für auf der Larmorfrequenz eingestrahlte HF der Dauer t ergibt sich so für ρ_{10} :

$$\begin{aligned} \rho_{10}(t, \omega_1, \omega_Q) &= \frac{-\sqrt{2}}{3} \left(\cos \left(\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q}{4\omega_1}} t \right) \cos \left(\frac{3\omega_Q}{2} t \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3\omega_Q}{2\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q}{4\omega_1}}} \sin \left(\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q}{4\omega_1}} t \right) \sin \left(\frac{3\omega_Q}{2} t \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Für $\omega_1 \gg \omega_Q$ ergibt sich damit näherungsweise für P_z :

$$P_z(t) = \sqrt{2}\rho_{10} \approx \frac{-2}{3} \left(\cos(\omega_1 t) \cos \left(\frac{3\omega_Q}{2} t \right) \right). \quad (\text{E.3})$$

E.2 Analytische Lösung für $P_z(t)$ für eine $x-t_w-(-x)$ -Pulsfolge

Bei dieser Pulsfolge wird für eine Dauer t_g ein x-Puls auf der Larmorfrequenz eingestrahlt. Nach diesem x-Puls kommt eine Wartezeit t_w ohne HF-Einstrahlung. Anschließend wird

ein -x-Puls der Dauer t_g eingestrahlt. Die analytische Lösung liefert $P_z(t_g + t_w + t_g)$:

$$\begin{aligned}
P_z(t_g + t_w + t_g) = & -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}} \left(1 - \cos \left(2\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}} t_g \right) \right) \cos(3\omega_Q(t_w + t_g)) + \right. \\
& + \frac{1 - \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}}{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}} \cos \left(2\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}} t_g \right) \cos(3\omega_Q t_g) + \\
& + \frac{1}{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}} \cos(3\omega_Q t_g) - \\
& \left. - \frac{3\omega_Q}{\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}}} \sin \left(2\omega_1 \sqrt{1 + \frac{9\omega_Q^2}{4\omega_1^2}} t_g \right) \sin(3\omega_Q t_g) \right). \quad (\text{E.4})
\end{aligned}$$

Wählt man die Wartezeit so, dass $t_w = n2\pi/3\omega_Q$ ist, kann man Gl. E.4 unter der Annahme, dass $\omega_1 \gg \omega_Q$ ist, erheblich vereinfachen:

$$P_z(2t_g + t_w) \Big|_{t_w = \frac{2n\pi}{3\omega_Q}} = \frac{-2}{3} \cos \left(\frac{3\omega_Q}{2} 2t_g \right). \quad (\text{E.5})$$

Die Polarisation oszilliert also mit $3\omega_Q/2$ während der Einstrahlung des HF-Pulses, wenn man die Wartezeit speziell wählt.

E.3 Ergebnisse der Simulation

Die analytische Beschreibung der Polarisation unter Einstrahlung einer Pulsfolge mit einem HF-Gradienten analog zu Gleichung E.4 ist nicht gelungen. Die Ergebnisse der numerischen Simulation ohne Diffusion sind in Abbildungen E.1 und E.2 dargestellt.

Wie man in Abb. E.2 sehen kann, hängt der nach der Gradientenpulssequenz rekonstruierte Wert von P_z sowohl von der Länge der Wartezeit, als auch von der Länge der Gradientenpulse ab. Eine Variation der Wartezeit führt zu einer Oszillation von $P_z(t)$ zwischen $P_z(0)$ und 0 mit $3\omega_Q$. Dies liegt daran, dass die nach dem ersten Gradientenpuls transversalen Komponenten der Polarisation sich auch ohne HF-Einstrahlung zeitlich weiterentwickeln (siehe Abb. E.1). Während der HF-Einstrahlung hingegen oszilliert die Polarisation zwischen $\pm P_z(0)$ mit $3\omega_Q/2$. Damit gilt für $P_z(t)$:

$$P_z(t) = P_z(0) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(3\omega_Q t_w) \right) \cos \left(\frac{3\omega_Q}{2} t_g \right). \quad (\text{E.6})$$

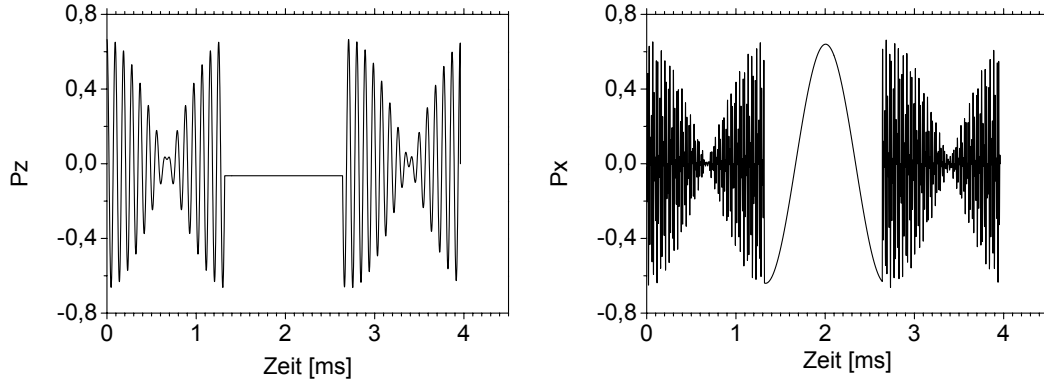


Abbildung E.1: Numerische Zeitentwicklung von P_z und P_x während einer Pulsfolge, die für 1.3 ms einen x-Puls einstrahlt, dann 1.3 ms wartet und dann für 1.3 ms einen -x-Puls einstrahlt.

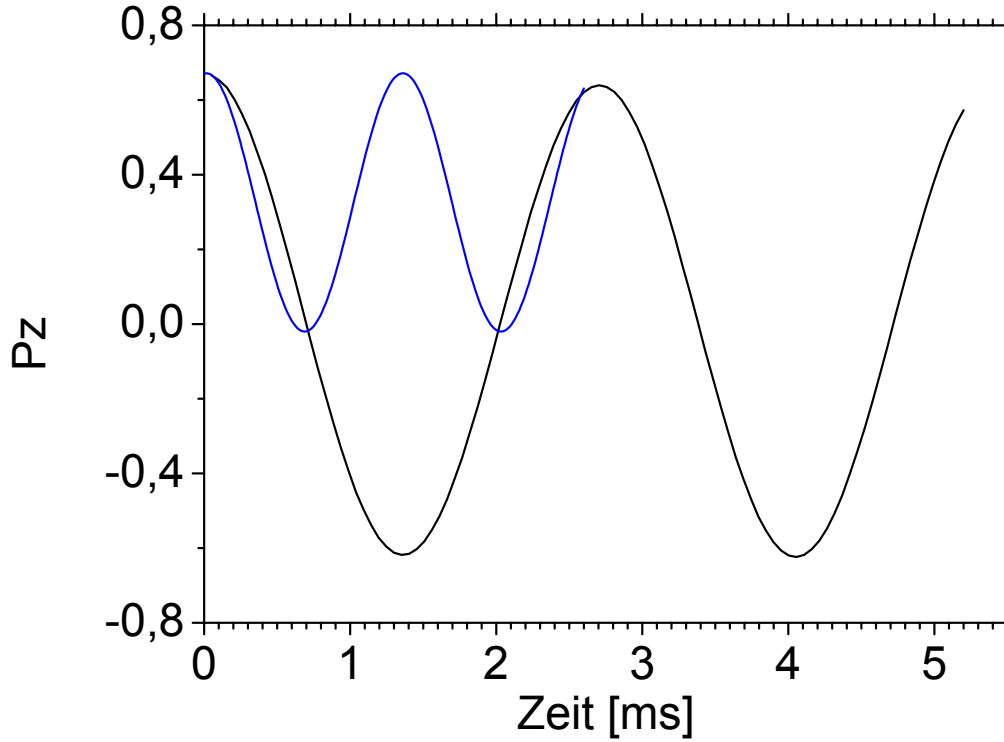


Abbildung E.2: Der Wert von $P_z(t)$ nach der numerischen Zeitentwicklung für eine Gradientenpulssequenz mit $G_x(tg)-tw-G_{-x}(tg)$. Dabei wurde einmal tg und einmal tw variiert. Die Variation von tw liefert eine Oszillation von P_z mit $3\omega_Q$. Wird die Wartezeit tw festgehalten, erhält man eine Oszillation von P_z zwischen $\pm P_z(0)$ mit $3\omega_Q/2$.

Nimmt man Diffusion mit hinzu, erhält man daraus:

$$P_z(t) = P_z(0) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(3\omega_Q tw) \right) \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2} tg\right) \exp(-\gamma^2 G_x^2 t g^2 D(tw - tg)). \quad (\text{E.7})$$

Die T_2 -Relaxation greift nur an den transversalen Komponenten der Polarisation an, wie auch die Oszillation mit tw . Deshalb ist die Polarisation mit T_1 - und T_2 -Relaxation durch

$$P_z(t) = P_z(0) \exp(-t/T_1) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp(-t/T_2) \cos(3\omega_Q tw) \right) \cos\left(\frac{3\omega_Q}{2} tg\right) \exp(-\gamma^2 G_x^2 t g^2 D(tw - tg/3)) \quad (\text{E.8})$$

gegeben.

Literatur

- [Abragam 1961] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [Ala-Nissila et al. 2002] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. C. Ying, *Advances in Physics*, **51**:949, 2002.
- [Arnolds 1996] H. Arnolds, *Fourier-Transform NMR an $^6\text{Li}/\text{Ru}(001)$ – Einführung einer neuen Methode für die Oberflächenphysik und Experimente zur transversalen Kernspinrelaxation*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [Ashcroft and Mermin 1976] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.
- [Barth 2000] J. V. Barth, *Surf. Sci. Rep.*, **40**:75, 2000.
- [Bayat and Waßmuth 1984] B. Bayat and H.-W. Waßmuth, *Surf. Sci.*, **140**:511, 1984.
- [Binning et al. 1982] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *PRL*, **49**:57, 1982.
- [Blum 1981] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, 1981.
- [Böttger et al. 1981] R. Böttger, P. Egelhof, K.-H. Möbius, D. Presinger, E. Steffens, W. Dreves, B. Horn, I. Koenig, and D. Fick, *Z. Phys. A*, **299**:291, 1981.
- [Böttger 1980] R. Böttger, *Untersuchung der Polarisierung von Alkaliatomen bei Erzeugung und Beschleunigung*, PhD thesis, Universität Hamburg, 1980.
- [Bromberger et al. 2002] C. Bromberger, H. J. Jänsch, and D. Fick, *Surf. Sci.*, **506**:129, 2002.
- [Brune 1998] H. Brune, *Surf. Sci. Rep.*, **31**:121, 1998.

- [C. S. Johnson 1999] J. C. S. Johnson, Prog. Nucl. Mag. Res. Spectr., **34**:203, 1999.
- [Canet 1997] D. Canet, Prog. Nucl. Mag. Res. Spectr., **30**:101, 1997.
- [D.M.Brink and G.R.Satchler 1993] D.M.Brink and G.R.Satchler, *Angular Momentum*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [Dreves et al. 1983] W. Dreves, H. Jänsch, E. Koch, and D. Fick, Phys. Rev. Lett., **50**:1759, 1983.
- [Ebinger et al. 1998] H. D. Ebinger, H. Arnolds, C. Polenz, B. Polivka, W. Preyß, R. Veith, D. Fick, and H. J. Jänsch, Surf. Sci., **412/413**:586, 1998.
- [Ebinger 1994] H. D. Ebinger, *NMR–Untersuchungen mit der Sonde ^8Li an unterschiedlich präparierten $\text{Ru}(001)$ –Oberflächen*, PhD thesis, Philipps–Universität, Marburg, 1994.
- [Ehrlich and Hudda 1966] G. Ehrlich and F. G. Hudda, J. Chem. Phys., **44**:1039, 1966.
- [Fick 1855] A. Fick, Ann. Phys. & Chemie, **4**:59, 1855.
- [Forster 1983] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions*, Addison-Wesley, Redwood City, 3 edition, 1983.
- [Froitzheim and Schulze 1994] H. Froitzheim and M. Schulze, Surf. Sci, **320**:85, 1994.
- [Goldsmith 1961] A. Goldsmith, *Handbook of thermophysical properties of solid materials*, The MacMillan Company, New York, 1961.
- [Gomer 1990] R. Gomer, Rep. Prog. Phys., **53**:917, 1990.
- [Hahn 1950] E. L. Hahn, Phys. Rev., **80**:580, 1950.

- [Hänggi et al. 1990] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.*, **62**:253, 1990.
- [Hölzl and Schulte 1985] J. Hölzl and F. K. Schulte, *Work Functions of Metals*, volume 85 of *Springer Tracts on Modern Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [Kaack and Fick 1995] M. Kaack and D. Fick, *Phys. Rev. B*, **51**:17902, 1995.
- [Kaack 1994] M. Kaack, *Kernspinrelaxation von Lithium auf Metalloberflächen mit hoher Austrittsarbeit*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [Kirchner et al. 2001] G. Kirchner, M. Czanta, G. Delleman, H. J. Jänsch, W. Mannstadt, J. J. Paggel, R. Platzer, C. Weindel, H. Winnefeld, and D. Fick, *Surf. Sci.*, **494**:281, 2001.
- [Kleine 1998] H. Kleine, *Kernspinresonanz und Kernspinrelaxation an Li, adsorbiert auf Si(111): Die Phasenübergänge $7\times 7 \leftrightarrow "1\times 1"$ und $7\times 7 \leftrightarrow 3\times 1$ -Li und die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -B Rekonstruktion*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [Kraft 1981] G. Kraft, *Beam-Foil-Messungen an einem kernspinpolarisierten ^{23}Na -Strahl*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1981.
- [Kürpick 2001] U. Kürpick, *Phys. Rev. B*, **64**:075418, 2001.
- [Lisowski 2000] M. Lisowski, *Alkaliadsorption an gestuften Ru(0001)-Oberflächen*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2000.
- [Loburets et al. 1982] A. T. Loburets, A. G. Naumovets, and Y. S. Vedula, *Surf. Sci.*, **120**:347, 1982.
- [Mannstadt and Grawert 1995] W. Mannstadt and G. Grawert, *Phys. Rev. B*, **52**:5343, 1995.
- [Meyer and Neldel 1937] W. Meyer and H. Neldel, *Z. Tech. Phys.*, **12**:588, 1937.

- [Morin 1985] R. Morin, Surf. Sci., **162**:109, 1985.
- [Naumovets and Zhang 2002] A. G. Naumovets and Z. Zhang, Surf. Sci., **500**:414, 2002.
- [Niemansverdriet et al. 1987] J. Niemansverdriet, P. Dolle, K. Markert, and K. Wandelt, J.Vac.Sci.Technol.A, **5**:875, 1987.
- [Persson 1991] B. N. J. Persson, Phys. Rev. B, **44**:3277, 1991.
- [Pyykkö 1992] P. Pyykkö, Z. Naturforsch., **47a**:189, 1992.
- [Ramsey 1953] N. F. Ramsey, *Nuclear Moments*, J. Wiley, New York, 1953.
- [Reutt-Robey et al. 1988] J. E. Reutt-Robey, D. J. Doren, Y. J. Chabal, and S. B. Christman, Phys. Rev. Lett., **61**:2778, 1988.
- [Richards 1978] P. M. Richards, Solid State Comm., **25**:1019, 1978.
- [Seebauer and Allen 1995] E. G. Seebauer and C. E. Allen, Prog. Surf. Sci., **49**:265, 1995.
- [Slichter 1996] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, 1996.
- [Steltenpohl and Memmel 2000] A. Steltenpohl and N. Memmel, Surf.Sci., **454-456**:558, 2000.
- [Storm et al. 1999] J. Storm, R. Lambert, N. Memmel, J. Onsgaard, and E. Taglauer, Surf. Sci., **436**:259, 1999.
- [Viswanathan et al. 1982] R. Viswanathan, D. R. B. Jr., P. C. Stair, and E. Weitz, J. Vac. Sci. Technol., **20**:605, 1982.
- [Voß 1999] A. Voß, *Puls-NMR an Einkristall-Oberflächen — Experimente zur Diffusion von ^6Li auf einer Ru(001) und einer Ru(109)-Oberfläche*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1999.
- [Westre et al. 1993] E. D. Westre, D. E. Brown, J. Kutzner, and S. M. George, Surf. Sci., **294**:185, 1993.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik der Philipps-Universität Marburg. Den Mitgliedern der Gruppe danke ich für ihre Unterstützung, Diskussionen, Anregungen und für die gute Zusammenarbeit:

W. Berthold, C. Bromberger, I. Dippel, K. Dunker, M. Dürr, D. Fick, P. Gerhardt, J. Gütde, U. Höfer, P. Jakob, H. J. Jänsch, G. Kirchner, H. Kleine, M. Koch, O. Köhlert, M. Lawrenz, M. Lisowski, W. Mannstadt, J.-H. Meier, R. Platzer, M. Preis, M. Rohleder, R. Schillinger, K. Schubert, D. Stahl, C. Stanciu, K. Stepan, C. Schwalb, C. Völkmann, A. Voß, C. Weindel, H. Winnefeld.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Repnow und Herrn Schürer vom Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, für die Bereitstellung der Beamfoils für die Beamfoil-Spektroskopie.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten des Fachbereichs, von denen hier stellvertretend G. Brössel und M. Born genannt seien. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Wissenschaftlicher Werdegang

Henning Löser

geboren am: 2.11.1971 in Kassel

Ausbildung

Juni 1991 Abitur

WS 1992/93 Beginn des Physik-Studiums an der Philipps-Universität Marburg

Okt 1994 Vordiplom

WS 1995/96 – SS 1996 Physikstudium an der University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

seit WS 1996/97 Physikstudium an der Philipps-Universität Marburg

August 1998 Diplomarbeit abgeschlossen mit dem Thema "Diffusionsmessung mit NMR – Bau einer UHV-tauglichen Magnetfeldgradientenspule"

Okt 1998 – Aug. 1999 wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik, FB Physik der Philipps-Universität Marburg

Sep. 1999 – Dez. 2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik, FB Physik der Philipps-Universität Marburg